

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

Ciência e Tecnologia de Materiais - ACCTM

**Otimização de céria dopada com gadolínia e zircônia
dopada com ítria**

Autor: Reinaldo Norio Tanaka

Orientador: Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira

Co-Orientador: Prof. Dr. João Carlos Castro Abrantes

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Fevereiro de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

T158o Tanaka, Reinaldo Norio
Otimização de céria dopada com gadolínia e zircônia
dopada com ítria / Reinaldo Norio Tanaka. --Campinas,
SP: [s.n.], 2011.

Orientadores: Wagner dos Santos Oliveira, João
Carlos de Castro Abrantes.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Células a combustível. 2. Engenharia de materiais.
I. Oliveira, Wagner dos Santos. II. Abrantes, João
Carlos de Castro. III. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.
Título.

Título em Inglês: Optimization of gadolinia doped ceria and yttria doped zirconia

Palavras-chave em Inglês: Fuel cell, Material engineering

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

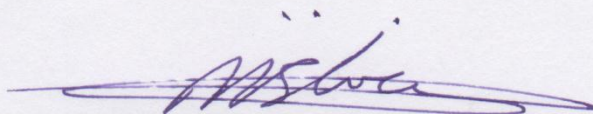
Banca examinadora: Afonso Rodrigues de Aquino, Rodnei Bertazzoli

Data da defesa: 16/02/2011

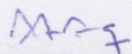
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Folha de aprovação

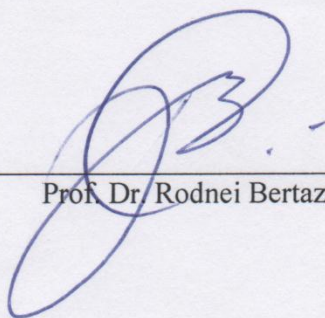
Dissertação de Mestrado defendida por Reinaldo Norio Tanaka e aprovada em 16 de Fevereiro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira



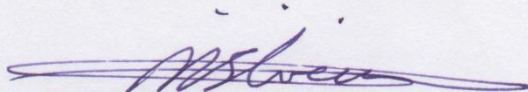
Prof. Dr. Afonso Rodrigues de Aquino



Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

Folha de versão final

Este exemplar corresponde à versão final de Otimização de céria dopada com gadolína e zircônia dopada com ítria.



Orientador: Wagner dos Santos Oliveira

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente ao prof. Dr. Wagner pela oportunidade concedida em tema tão atual e deslumbrante, aos debates e paciência. Agradecer a Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, todos os professores que me ajudaram nessa empreitada e ao CNPQ.

Um agradecimento especial ao prof. Dr. Abrantes, que me mostrou o que é ser um grande pesquisador, e sua família, que gentilmente me recepcionaram em Portugal e mostraram esse país excepcional. Ao Instituto Politécnico Viana do Castelo e aos que lá trabalham, principalmente porteiros e copeiras. Ainda em Portugal, agradecer ao prof. Dr. Jorge Frade pelas discussões essenciais ao trabalho e à Universidade de Aveiro, notadamente ao Departamento de Cerâmica e Vidro.

Um carinho aos amigos, todos eles! Especialmente à Motisuke, Tiba e Marininha, que me mostraram os caminhos na vida acadêmica; ao João, que andou comigo nessa trilha de mestrado; ao Zé (obrigado pelo laboratório!), Hosoi, Nenezinho, Alexandre, Norton e Samuel, por lembrar que São Paulo é uma cidade ótima; ao Jarbas, pelo teto e conselhos sempre úteis; ao Michel, que me mostrou a não se contentar com pouco; e à Renata pelas palavras de sabedoria.

O maior agradecimento a fazer é para minha família. Tios, tias, primas, primo, avós e avôs (falecidos e vivos). E claro, à dona Sumako e ao doutor Tanaka que me permitiram estudar até hoje e puderam me dar condição de apenas focar nos meus projetos. À minha irmã Karen que transborda alegria.

Resumo

As pilhas a combustível de óxido sólido (SOFC) têm um horizonte muito promissor graças ao uso de hidrogênio e outros combustíveis menos poluentes, eficiência alta devido à temperatura de operação ser acima de 800°C e sua vasta gama de aplicações, desde alguns quilowatts até centenas de megawatts. Um dos seus componentes mais importantes é o eletrólito, que cumpre o papel de fazer a condução dos íons O^{2-} do cátodo para o ânodo e fazer ainda a separação física entre os eletrodos. No estudo das SOFCs há dois materiais de grande interesse para uso como eletrólitos: a zircônia dopada com ítria (YSZ) e a céria dopada com gadolína (CGO). Neste trabalho se busca otimizar as propriedades condutoras e mecânicas destes materiais. Sinterizaram-se amostras destes dois materiais e para as análises utilizou-se MEV ao se avaliar as microestruturas e mensurá-las, e também espectroscopia de impedâncias para a medição do comportamento condutivo. A YSZ é o material mais estudado para eletrólitos em SOFCs, dada sua alta condutividade iônica a temperaturas acima de 800°C e sua resistência mecânica. Neste trabalho sinterizou-se uma amostra de YSZ a partir de prensagem a quente, diminuindo a temperatura de 1500°C para 1200°C e utilizando uma pressão de 65 MPa. A amostra apresentou satisfatória densificação, condutividade semelhante à amostra de referência, porém sua condutividade nos contornos de grão foi inferior à referência. Quanto à CGO, este é um dos materiais mais cotados para se tornar o eletrólito para as SOFCs de temperatura intermediária, entre 500°C-700°C, já que nessa temperatura possui condutividade iônica maior do que a YSZ. O objetivo é sinterizar amostras de CGO com dopagem heterogênea, adicionando pequenas quantidades de céria e gadolína. Verificou-se que os aditivos, tanto a céria quanto a gadolína, migraram para os contornos de grão e modificaram sobremaneira os valores de condução iônica e em alguns casos até o mecanismo de condução.

Palavras-chave: pilhas a combustível de óxido sólido (SOFC), eletrólito, condução iônica, zircônia dopada com ítria (YSZ), céria dopada com gadolína (CGO), sinterização, espectroscopia de impedância, prensagem a quente, dopagem heterogênea.

Abstract

The solid oxide fuel cell (SOFC) has a very promising horizon due to the use of hydrogen and other cleaner fuels, efficiency due to high operating temperature, above 800°C and its wide range of uses, from a few kilowatts to hundreds of megawatts. One of its most important components is the electrolyte, as its role is the conductor of O^{2-} ions from the cathode to the anode and to separate physically the electrodes. In the study of SOFC there are two materials with large interest for use in electrolytes: yttria doped zirconia (YSZ) and ceria doped with gadolinia (CGO). This paper seeks to optimize mechanical and conductive properties of these materials. Some samples were sintered for each one of the two materials and SEM analysis was used to evaluate the microstructures and measure them, and impedance spectroscopy for the measurement conductive behavior. The YSZ is the most studied material for electrolytes in SOFC, due to its high ionic conductivity at temperatures above 800°C and mechanical strength; this paper will attempt to densify a sample of YSZ using hot pressing, reducing the temperature of 1500°C to 1200°C and with a pressure of 65 MPa. The sample had a satisfactory densification, and its conductivity was similar to reference sample, but its conductivity at the grain boundaries was lower than the reference. The CGO is one of the most-quoted to become the electrolyte for intermediate temperature SOFC, between 500°C-700°C, because in this temperature CGO has higher ionic conductivity than YSZ. This paper aims to sinter samples of CGO heterogeneous doping, adding small amounts of ceria and gadolinia. It was found that the additives, both as ceria and gadolinia, migrated to the grain boundary and changed greatly the values of ion conduction and in some cases the conducting mechanism.

Key words: solid oxide fuel cell (SOFC), electrolyte, ionic conduction, yttria doped zirconia (YSZ), ceria doped with gadolinia (CGO), sintering, impedance spectroscopy, hot pressing, heterogeneous doping.

Lista de figuras

Figura 1	Uma pilha a combustível operando com H_2	5
Figura 2	Uma SOFC utilizando-se hidrogênio como combustível	11
Figura 3	Microscopia da superfície de silício (111)	15
Figura 4	Micrografia de céria dopada com gadolínia a 1%	16
Figura 5	Exemplo de estrutura fluorita	20
Figura 6	Modelo “ <i>brick layer</i> ”	21
Figura 7	Circuito equivalente do material condutor	22
Figura 8	Representação do “ <i>Core-Space Charge Layer Model</i> ”	25
Figura 9	Cilindros para prensa uniaxial	29
Figura 10	Moldes de alumina para prensa a quente de YSZ	29
Figura 11	Circuito RC correspondente a um elemento simples na cerâmica	32
Figura 12	Diagrama de Nyquist para um circuito RC simples	32
Figura 13	Diagrama de Nyquist para um material genérico	33
Figura 14	Espectro de impedância de uma amostra de céria dopada com gadolínia a 10% molar a 400°C	34
Figura 15	Micrografia da amostra de YSZ – HP	38
Figura 16	Micrografia da amostra de YSZ – HP	38
Figura 17	Micrografia da amostra de YSZn	39
Figura 18	Condutividade total das amostras YSZ	40
Figura 19	Espectros de impedâncias obtidos das amostras YSZ a 400°C	41
Figura 20	Representação de Arrhenius para a componente de grão das amostras YSZ	41
Figura 21	Representação de Arrhenius para a componente de contorno de grão das amostras YSZ	42
Figura 22	Aplicação do modelo <i>brick layer</i> à resistividade dos contornos de grão de YSZ	43
Figura 23	Amostra de CGO sinterizada a 1400°C	45
Figura 24	Amostra de CGO sinterizada a 1500°C	46
Figura 25	Amostra de CGO dopada com gadolínia sinterizada a 1400°C	47
Figura 26	Amostra de CGO dopada com gadolínia sinterizada a 1500°C	47
Figura 27	Amostra de CGO dopada com céria sinterizada a 1400°C	48
Figura 28	Amostra de CGO dopada com céria sinterizada a 1500°C	48
Figura 29	Gráfico da condutividade total de CGO sinterizado a 1400°C e 1500°C	51
Figura 30	Gráfico da condutividade do interior do grão de CGO sinterizado a 1400°C e 1500°C	51
Figura 31	Gráfico da condutividade do contorno de grão de CGO sinterizado a 1400°C e 1500°C	51
Figura 32	Gráfico da condutividade total de CGO não dopado e com 9% wt CeO_2 sinterizados a 1400°C e 1500°C	53

Figura 33	Gráfico da condutividade do interior dos grãos do CGO não dopado e com 9%wt CeO ₂ sinterizados a 1400°C e 1500°C	54
Figura 34	Gráfico da condutividade dos contornos de grão do CGO não dopado e com 9%wt CeO ₂ sinterizados a 1400°C e 1500°C	54
Figura 35	Gráfico da condutividade total para o CGO não dopado e com 2%wt Gd ₂ O ₃ sinterizados a 1400°C e 1500°C	56
Figura 36	Gráfico da componente granular da condutividade para o CGO não dopado e dopado com 2%wt Gd ₂ O ₃ sinterizados a 1400°C e 1500°C	57
Figura 37	Gráfico da componente intergranular da condutividade para o CGO não dopado e dopado com 2%wt Gd ₂ O ₃ sinterizados a 1400°C e 1500°C	58
Figura A1	Programa ISA mostrando as medidas elétricas da amostra C14	70
Figura A2	Contribuição resistiva dos elementos da amostra C14	71
Figura A3	Pseudocapacitâncias dos elementos capacitivos na amostra C14	72

Lista de tabelas

Tabela 1	Composições de amostras estudadas, as respectivas temperaturas de sinterização e sua notação	28
Tabela 2	Valores dos tamanhos médios de grãos das amostras de YSZ	39
Tabela 3	Tamanhos médios dos grãos das amostras de CGO	49

Lista de abreviaturas e siglas

AFC	- Alkaline Fuel Cell
CGO	- Gadolinia doped Ceria
CPE	- Constant Phase Element
DMFC	- Direct Metanol Fuel Cell
ITSOFC	- Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell
MCFC	- Molten Carbonate Fuel Cell
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
Mtoe	- Million tones of oil equivalent
PAFC	- Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	- Proton Exchange Membrane Fuel Cell
SOFC	- Solid Oxide Fuel Cell
SPS	- Spark Plasma Sintering
YSZ	- Yttria Stabilized Zirconia

Lista de símbolos

$\eta_{\text{eletroquímico}}$: Eficiência teórica das pilhas a combustível [-]

ΔG_r : Energia livre de reação [kJ/mol]

ΔH_r : Entalpia de reação [kJ/mol]

σ_i : Condutividade iônica [S]

σ_0 : Condutividade iônica de referência [S]

T: Temperatura [K]

ΔH_m : Energia de ativação de migração de uma carga elementar [kJ/mol]

k: Constante de Boltzmann [J/K]

R_B : Resistência elétrica do grão [Ω/m]

ρ_B : Condutividade através do grão [$1/(\Omega)$]

L_B : Espessura relacionada a todos os grãos do material [m]

A_B : Área efetiva de todos os grãos [m^2]

L: Espessura da amostra [m]

A: Área efetiva da amostra [m^2]

R_{GB} : Resistência elétrica do contorno de grão [Ω/m]

ρ_{GB} : Condutividade através do contorno de grão [$1/(\Omega)$]

L_{GB} : Espessura relacionada a todos os contornos de grão do material [m]

A_{GB} : Área efetiva de todos os contornos de grão [m^2]

N_{GB} : Número de contornos de grão na amostra [-]

δ_{GB} : Espessura média dos contornos [m]

N_G : Número de grãos [-]

d_g : Diâmetro médio dos grãos [m]

CGO10: Céria dopada com 10% molar de gadolínia

C14: Céria dopada com 10% molar de gadolínia sinterizada a 1400°C

C15: Céria dopada com 10% molar de gadolínia sinterizada a 1500°C

Ce14: Céria dopada com 10% molar de gadolínia, com adição de 9% em peso de céria sinterizada a 1400°C

Ce15: Céria dopada com 10% mol de gadolínia, com adição de 9% em peso de céria sinterizada a 1500°C

Gd14: Céria dopada com 10% molar de gadolína, com adição de 2% em peso de gadolína sinterizada a 1400°C

Gd15: Céria dopada com 10% molar de gadolína, com adição de 2% em peso de gadolína sinterizada a 1500°C

Z: Impedância [Ω]

V: Diferença de potencial [V]

V_0 : Amplitude da voltagem [V]

ω : Frequência angular [Hz]

t: Tempo [s]

I: Corrente [A]

I_0 : Amplitude da corrente [A]

ϕ : Diferença de fase entre corrente e diferença de potencial [rad]

Z' : Componente real da impedância

Z'' : Componente imaginário da impedância

C: Capacitância [F]

R: Raio do círculo do diagrama de Nyquist [m]

ω_{rel} : Frequência angular de relaxação

f_{rel} : Frequência de relaxação

Q: Elemento constante de fase [C]

n: Coeficiente angular do elemento constante de fase [-]

Sumário

1. OBJETIVOS	1
2. INTRODUÇÃO	2
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1. Pilhas a combustível	4
3.1.1. Princípios de funcionamento	4
3.1.2. Tipos de pilhas a combustível	6
3.1.2.1. Pilhas de baixa temperatura	6
3.1.2.2. Pilhas de alta temperatura	9
3.1.3. As pilhas de óxido sólido	10
3.2. Defeitos nos materiais	14
3.3. Reações no estado sólido	17
3.4. Zircônia estabilizada com ítria	18
3.5. Céria dopada com gadolína	19
3.6. A condutividade iônica	19
3.6.1. Efeito do tamanho de grão	24
3.6.2. A influência das heterogeneidades	25
4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	27
4.1. Preparação de amostras	27
4.2. Preparação de moldes para prensagem a quente	28
4.3. Microscopia eletrônica de varredura	30
4.4. Espectroscopia de impedâncias	30
5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	36
5.1. Caracterização microestrutural e elétrica de YSZ produzida por prensagem a quente	36
5.1.1. Micrografias	37
5.1.2. Medidas elétricas	40

5.2. O efeito de heterogeneidades nas propriedades elétricas de CGO	44
5.2.1. Micrografias	45
5.2.2. Medidas elétricas	50
5.2.3. Efeito da incorporação de excesso de Ce	52
5.2.4. Efeito da incorporação de excesso de Gd	55
6. CONCLUSÃO	59
7. REFERÊNCIAS	61
APÊNDICE A	70

1) Objetivos

O objetivo deste trabalho é o aperfeiçoamento e sinterização dos eletrólitos nas pilhas a combustível de óxido sólido, pesquisando-se duas frentes: a zircônia dopada com ítria e a céria dopada com gadolínia.

A zircônia dopada com ítria é o material utilizado em eletrólitos mais estudado em pilhas a combustível de óxido sólido, onde tradicionalmente sua sinterização é executada entre 1300°C a 1500°C em pressão atmosférica¹⁻⁷. Neste trabalho se tentará sinterizar amostras de zircônia dopada com ítria utilizando prensa a quente e a temperaturas menores que a sinterização convencional. A intenção é diminuir a temperatura de sinterização e, com isso reduzir o tamanho de grão, mantendo um nível de densificação elevado para garantir que o eletrólito seja impermeável a gases, condição absolutamente necessária para o bom rendimento de uma pilha a combustível. O tamanho de grão reduzido melhora significativamente as propriedades de mecânicas dos materiais cerâmicos⁸ e, como as pilhas a combustível estão sujeitas a ciclos de aquecimento e arrefecimento, a diminuição de tamanho de grão ajudará a resistir a eventuais choques térmicos.

A céria dopada com terras raras é um material alternativo para eletrólitos, sendo que a temperaturas menores que 800°C possui condução maior do que a zircônia dopada com ítria⁹⁻¹⁴. Um dos dopantes que melhora o desempenho eletrolítico de céria é a gadolínia¹⁵⁻¹⁸. Neste trabalho se utilizará pó nanométrico de céria dopada com gadolínia, 10% molar como referência, e a partir dele vai se introduzir pequenos valores de céria ou gadolínia em amostras separadas, para se tentar uma dopagem heterogênea, já que teoricamente elas irão se concentrar ao redor do contorno de grão e alterar suas características¹⁹. Por conta da menor condutividade do contorno em relação ao interior do grão (cerca de 2 a 3 ordens de grandeza a diferença de condutividade)²⁰⁻²², várias são as tentativas para se aumentar a condução do contorno de grão, e uma delas é a dopagem heterogênea. Assim se sinterizou amostras com diferentes proporções de dopantes e a diferentes temperaturas.

2) Introdução

A preocupação com o aquecimento global é tão latente que há tempos já deixou de ser apenas conversa de pesquisadores para estampar capas de revistas semanais, discussões rotineiras entre a população e principalmente pauta de conversações políticas.

Para a maioria dos cientistas, o aquecimento global deve-se principalmente a queima dos combustíveis fósseis, como carvão e os derivados do petróleo, sendo que neste processo há liberação de uma grande quantidade de dióxido de carbono, principal gás do efeito estufa. Uma grande fonte de liberação desses gases é a produção de energia baseado na combustão de fontes não renováveis, sendo amplamente utilizada, pois seu custo comparativamente com outros recursos é ainda notadamente inferior.

O problema da produção de energia baseada em combustíveis fósseis se dá tanto nos países ricos, onde a matriz energética é a base destes²³⁻²⁵ e, em países em desenvolvimento, que no seu crescimento econômico demanda-se pelo aumento de geração de energia. Na maioria dos casos opta-se pela energia mais barata, baseados nos recursos não renováveis. Assim a pressão econômica torna a necessidade de mudança ainda mais difícil, pois na maioria das vezes o uso de combustíveis fósseis já fica estabelecido, devido ao preço, tecnologia dominada e, ao lobby das empresas ligadas a essas atividades, para que não haja modificações na matriz energética. Um dado preocupante é que a população no globo crescerá de 6,6 bilhões em 2010 para 8,3 bilhões em 2030²⁶, e a demanda energética de 10.000 Mtoe atualmente (que neste caso representa cerca de 116 GWh), para 16.000 Mtoe (186 GWh)²⁷ por conta do aumento da população e do incremento do poder aquisitivo nos países emergentes, principalmente China e Índia.

Entretanto, diversos órgãos governamentais e empresas multinacionais já se preparam para uma economia sustentável²⁸⁻³⁰: criam metas de redução de poluentes³¹⁻³⁴, incentivos fiscais e econômicos, além de estimular a criação de novas tecnologias com fontes renováveis. Vide caso da Alemanha em relação à sua meta de aumento na participação de energias renováveis³⁵, o uso de painéis solares em Portugal³⁶ e, a corrida das montadoras em colocar no mercado um veículo movido a pilhas a combustível³⁷⁻⁴⁰.

Verifica-se uma tendência de não só se pesquisar novas fontes energéticas, mas também aumentar o leque de opções⁴¹⁻⁴⁶ e, se tentar adaptar às condições locais, como no caso do Brasil, que é líder em produção de etanol proveniente de cana-de-açúcar⁴⁷⁻⁴⁹ e do Japão que vem

inovando ao utilizar a energia dos mares para geração de energia elétrica^{50,51}. Essas medidas de incentivo à pesquisa de novos meios de obtenção energética variam conforme as potencialidades de cada região, e além dos dois casos citados há outros, por exemplo, energia eólica na Holanda⁵², hidrelétricas a fio d'água no Amazonas⁵³, painéis solares nos Estados Unidos⁵⁴.

Pretende-se que esses tipos de energia alternativa não só possam substituir grande parte da geração por combustível fóssil, como possam também aumentar a capacidade de geração total e se tornem soluções economicamente viáveis. Assim uma das grandes promessas das energias alternativas é a pilha a combustível, pois possui diversas vantagens⁵⁵⁻⁶³:

- Diferentes materiais construtivos, desde polímeros, passando por ligas ferríticas até cerâmicas avançadas;
- Uso de diversos combustíveis: hidrogênio, hidrazina, etanol;
- Pode ter geração de alguns watts até centenas de mega-watts;
- Uso em “notebooks”, automóveis, aquecimento de casas, hospitais, universidades e;
- Não há oscilação de geração energética ao longo do dia, diferentemente da energia eólica e a solar.

3) Revisão da literatura

3.1) Pilhas a Combustível

Pilhas a combustível são dispositivos que convertem energia química do combustível, normalmente hidrogênio, em energia elétrica e térmica. Cada célula unitária possui um potencial de solicitação em torno de 0,5 a 0,7 V, valores muito abaixo do necessário para aplicações práticas, que variam entre 150 a 200 V. Assim empilham-se várias células unitárias (em torno de 200 a 300) em série, para se obter o potencial desejado⁶⁴.

O seu desenvolvimento é impulsionado principalmente pela crescente preocupação em relação ao aumento de dióxido de carbono oriundo da queima de combustível fóssil. Outro fator a se mencionar é sua eficiência, que é superior a dos motores de combustão interna, e geralmente acima de 40%^{65,66}.

Em uma análise mais abrangente, a pilha a combustível se insere na Economia do Hidrogênio, cenário no qual a energia será gerada majoritariamente por este vetor energético. Uma das vantagens do uso do hidrogênio como combustível é que pode ser produzida por diversas rotas: fontes fósseis, eletrólise da água, energia nuclear⁶⁷. Porém o paradoxo é que atualmente a fonte mais barata de obtenção do hidrogênio é a partir de combustíveis fósseis. No caso particular brasileiro, o etanol é uma fonte renovável de hidrogênio e por contar com o domínio tecnológico na área, pode ser uma vantagem competitiva nacional⁶⁸.

3.1.1) Princípios de funcionamento

As pilhas a combustível têm sua operação muito similar às baterias, já que ambas são conversores de energia eletroquímicos, mas se diferenciam justamente pela primeira ter alimentação externa constante de combustível e oxidante. Como dispositivos eletroquímicos, têm um ânodo, onde ocorrerá oxidação do combustível e, um cátodo, em que se reduzirá o oxidante, além de um eletrólito separando os dois eletrodos, que será o meio do transporte iônico.

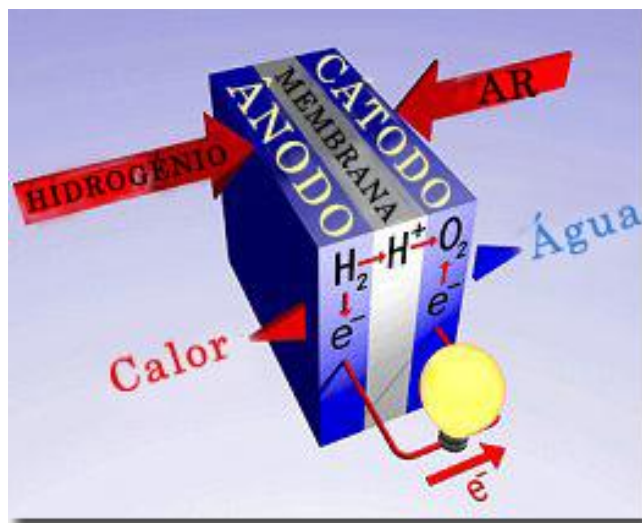
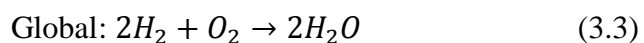
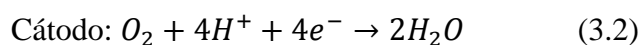
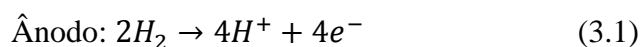


Figura1: Uma pilha a combustível operando com H₂

Fonte: <http://astrosurf.com/ceu/ciencia1852004.html>

Na figura 1 a parte a esquerda é o ânodo e, na parte direita encontra-se o cátodo. Separando os dois eletrodos encontra-se o eletrólito condutor iônico. Utilizando-se hidrogênio como combustível, oxigênio como oxidante e o eletrólito cujo íon é o H⁺, tem-se as reações a seguir:



Os prótons (H⁺) na reação anódica são transportados pelo eletrólito doando para o cátodo, onde reagem com o oxigênio e formam água. Quando alimentada por hidrogênio, as pilhas a combustível têm essa vantagem: ao invés da liberação de gases nocivos em sua produção de energia, expelem apenas vapor d'água.

Como dito anteriormente, as pilhas a combustível possuem uma eficiência teórica maior que os motores a combustão, já que estes operam limitados pelo Ciclo de Carnot.

A eficiência teórica das pilhas a combustível é dada por:

$$\eta_{\text{eletroquímico}} = \frac{\Delta G_r}{\Delta H_r} \quad (3.4)$$

3.1.2) Tipos de pilhas a combustível

Há vários tipos de pilhas a combustível, sendo classificadas principalmente devida ao tipo de eletrólito usado e, por extensão por sua temperatura de operação. Aqui serão divididas em duas grandes categorias: baixa e alta temperatura.

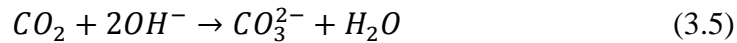
3.1.2.1) Pilhas de baixa temperatura

As pilhas a combustível a seguir operam a temperaturas inferiores a 200°C e, por conta disso ainda necessitam de metais nobres como catalisadores das reações eletroquímicas.

- **Pilha a combustível Alcalina (AFC)**

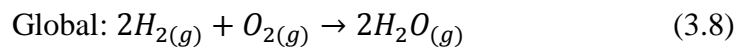
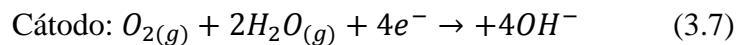
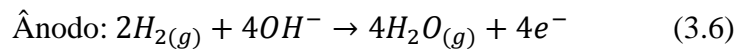
Utiliza-se um eletrólito alcalino, normalmente hidróxido de potássio (KOH), sendo o íon trocado o OH⁻. A temperatura de operação é branda, entre 60 e 90°C. Apesar da operação se dar a temperatura baixa, sua eficiência elétrica fica em torno de 70% (a maior dentre as pilhas a combustível), pois a redução do oxigênio é muito favorecida em meio alcalino. Outra vantagem da AFC é o uso de combustíveis líquidos como hidrazina (N₂H₄) e amônia (NH₃), já que este dispositivo eletroquímico possui características alcalinas.

Porém existem algumas desvantagens, como por exemplo o uso de platina. Seus eletrodos de difusão gasosa necessitam deste metal nobre para que ocorram as reações no ânodo e cátodo. Outro problema é o envenenamento da pilha a combustível por dióxido de carbono, pois tanto o combustível quanto o oxidante contém dióxido de carbono, que reagirá com o eletrólito segundo a equação:



O carbonato de potássio poderá obstruir os poros dos eletrodos, inviabilizando a pilha a combustível. Por isso deve-se obter um combustível e oxidante livres de dióxido de carbono, além de haver uma permanente retirada de água no sistema.

As reações eletroquímicas usando-se hidrogênio como combustível nas AFCs são:

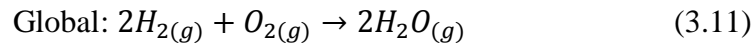
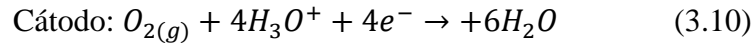
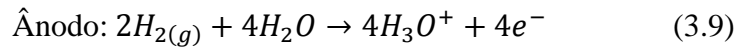


- **Pilha a combustível a combustível de Membrana Polimérica Condutora de Íons (PEMFC)**

Este tipo de pilha a combustível conhecida como “Proton Exchange Membrane Fuel Cell”, usa uma membrana polimérica como eletrólito, normalmente Nafion®, que em ambiente úmido tem a propriedade de conduzir íons, no caso específico o H^+ . Este tipo de pilha é o que tem maior gama de usos, desde aparelhos portáteis, em veículos e, em uso estacionário. Por conta desse fato, é a mais pesquisada entre empresas.

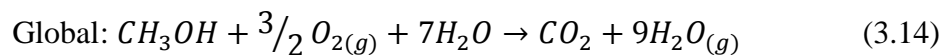
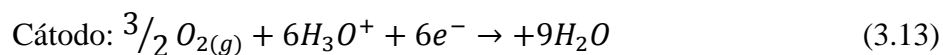
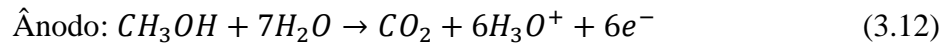
A PEMFC trabalha até 90°C devido à necessidade de haver água sob forma líquida dentro do sistema. Apesar de trabalhar em temperaturas baixas possui uma eficiência elétrica de 50% e, possui as maiores densidades de potência dentre todas as pilhas a combustível. As desvantagens são a sensibilidade ao monóxido de carbono (10 ppm já inviabilizam a pilha a combustível) e o uso de platina nos eletrodos⁶⁷.

As reações usando hidrogênio como combustível são:



Outro tipo de pilha a combustível que tem basicamente a mesma concepção de uma PEMFC é a **Pilha a Combustível de Metanol Direto (DMFC)**. A diferença encontra-se no combustível utilizado, que é o metanol diluído com água ou nitrogênio. Na pilha ocorre a adsorção do combustível na superfície do eletrocatalisador, onde diversas dehidrogenações do metanol farão com que moléculas de hidrogênio sejam utilizadas para o funcionamento da pilha a combustível e como subproduto obtém-se monóxido de carbono, causando um indesejável efeito de envenenamento.

As reações desta pilha a combustível são:



▪ **Pilha a combustível a combustível de Ácido Fosfórico (PAFC)**

É uma pilha cujo eletrólito é o ácido fosfórico. A escolha desse ácido se deve ao fato de ser o mais estável comparado aos outros ácidos e possui a menor sensibilidade ao dióxido de carbono (até 1%). A sua temperatura de operação é de 200°C.

Por conta da facilidade de serem manuseadas e o projeto relativamente simples, as PAFC's são as pilhas a combustível mais comercializadas.

As desvantagens desse tipo de pilha são as mesmas das que operam a temperaturas mais altas, sendo necessário o uso de platina como eletrocatalisador. Apesar de serem as mais comercializadas, o mercado para esse tipo de pilha a combustível não consegue mais evoluir. As reações desta pilha são as mesmas da PEMFC.

3.1.2.2) Pilhas de alta temperatura

As pilhas mencionadas a seguir operam acima de 600°C, apresentando melhorias na cinética das reações, porém mostrando problemas de envelhecimento precoce dos materiais, justamente por causa das altas temperaturas.

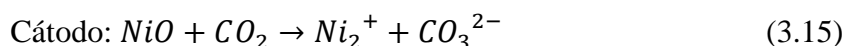
▪ Pilha a combustível de Carbonatos Fundidos (MCFC)

Esta pilha a combustível opera na faixa de 600°C, já que o seu eletrólito é composto por uma solução de carbonatos fundidos de metais alcalinos, como carbonato de lítio, carbonato de sódio, em uma matriz de aluminato de lítio. Os eletrodos são a base de níquel, sendo o ânodo composto por este metal e para reforço mecânico adiciona-se óxido de alumínio, ou óxido de cromo. O cátodo possui em sua estrutura um “cermet” de lítio e óxido de níquel, onde a condutividade dependerá do teor de lítio no composto.

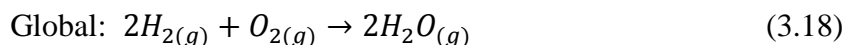
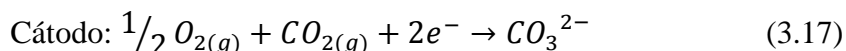
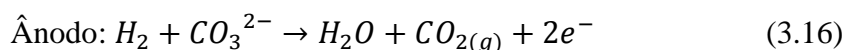
Já que esta pilha a combustível atua em uma temperatura de operação alta, haverá muitas vantagens:

- Todas as reações eletroquímicas envolvidas são favorecidas;
- O problema de envenenamento por monóxido e dióxido de carbono não existe;
- Não há necessidade de metais nobres como catalisadores, como a troca de platina por níquel;
- Uso de co-geração, que pode-se chegar até 90% de eficiência;
- Grande variedade de combustíveis, tais como hidrogênio, gás natural, diesel;
- Pode-se fazer a reforma destes combustíveis na própria pilha, já que em pilhas de baixa temperatura há a necessidade de ser feita externamente.

Porém existem desvantagens por se operar em alta temperatura: problemas com *ageing* dos materiais, envelhecimento rápido e conseqüente perda de eficiência da pilha, além de encontrar os materiais que atendam as exigências como resistência a ataques químicos em atmosferas oxidantes e em contato com carbonatos fundidos e, alta atividade catalítica. Há outras desvantagens, tais como a necessidade de se controlar o dióxido de carbono, já que é necessário na operação. Por se tratar de sais fundidos, há uma tendência do oxigênio e dióxido de carbono solubilizarem, além do óxido de níquel, que dependerá da concentração de dióxido de carbono e causa a corrosão do cátodo, segundo a reação:



As reações da MCFC são:



3.1.3) Pilhas a combustível óxido sólido

Mais conhecidas como SOFC, “Solid Oxide Fuel Cells”, tem a possibilidade de atuar em temperaturas elevadas, variando entre 600°C a 1000°C, já que sua estrutura é composta majoritariamente por material cerâmico⁶⁹. As vantagens desses dispositivos geradores de energia são:

- Cinética das reações elevada devido às altas temperaturas;
- Possibilidade de co-geração;
- Eficiência teórica máxima elevada, entre 60% a 65%;
- Não há necessidade de metais nobres como catalisadores;
- Pode ser realizada a reforma dos combustíveis na própria pilha a combustível.

Desvantagens são:

- Problemas com os materiais de construção por causa do funcionamento a altas temperaturas: corrosão, envelhecimento, microestrutura.

▪ Funcionamento

A seguir, a figura 2 demonstra o funcionamento de uma SOFC.

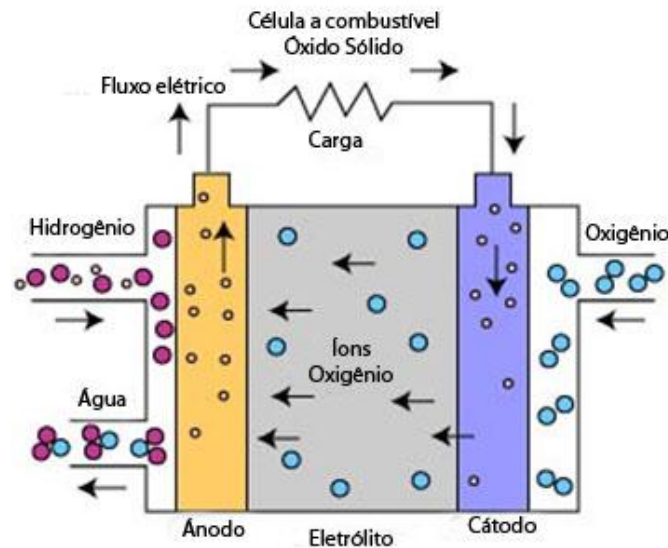
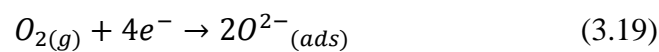


Figura 2: Uma SOFC utilizando-se hidrogênio como combustível

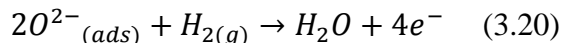
Fonte: Adaptado de http://www.fctec.com/fctec_types_sofc.asp

Utilizando gás hidrogênio como combustível, ocorrem os seguintes eventos:

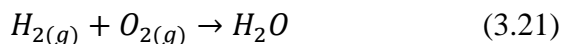
- no lado do cátodo há um fluxo contínuo de gás oxigênio, normalmente ar, que irá ser reduzido ao íon O^{2-} ;



- o fluxo de gás hidrogênio é contínuo no lado do ânodo, que irá reagir com o íon O^{2-} originário do cátodo, resultando em moléculas de água e fornece elétrons para o cátodo;



A reação global da pilha a combustível é representada por:



▪ Componentes e materiais constituintes

Os principais componentes das SOFCs são o ânodo, cátodo, o eletrólito e o interconector. Para um adequado funcionamento, os materiais dos quais eles são produzidos devem possuir compatibilidade química, comportamento de expansão térmica semelhante e estabilidade em atmosferas redutoras e/ou oxidantes. A exigência de tais requisitos é necessária, pois o regime de operação de uma SOFC é rigorosa: temperaturas elevadas, interfaces com características díspares, necessidade do material ser condutor iônico e eletrônico.

▪ Ânodo

A especificidade deste componente da pilha a combustível decorre das exigências de um comportamento de condução eletrônica, porosidade e atividade catalítica. A necessidade destas características do material nesta parte da pilha deve-se à reação dos íons O^{2-} com o H_2 , portanto deseja-se uma grande área superficial de contato para essa reação citada. Todo corpo do ânodo deve ser condutor de elétrons, pois na semi-reação citada acima, os quatro elétrons devem ser transportados ao cátodo para que haja a ionização do gás oxigênio, fechando o ciclo de funcionamento da pilha a combustível.

O material construtivo do ânodo que possui mais estudos é um “cermet” de YSZ, que é o condutor iônico, com partículas de níquel, fazendo o papel de condutor eletrônico. O metal citado tem ainda o papel de catalisador da semi-reação no ânodo e na reforma de combustíveis primários para a produção do hidrogênio, por exemplo etanol. Mas existem vários materiais

sendo estudados atualmente: “cermets” cujo metal é o Cu, perovskitas, céria com metais preciosos, tal como o ouro⁷⁰.

Existem pesquisas que indicam o ânodo como sendo o melhor suporte mecânico para a pilha a combustível. Assim além das características já mencionadas, necessita-se de uma maior resistência mecânica⁷¹⁻⁷³.

▪ **Cátodo**

Tanto o cátodo quanto o ânodo necessitam de características similares em condução eletrônica, pois no cátodo o circuito elétrico se fecha e o oxigênio irá se ionizar na forma do íon O^{2-} . A porosidade, para que o fluxo de oxigênio até a interface com o eletrólito deve ser constante. E a atividade catalítica, para a ionização do oxigênio (principalmente na interface com o eletrólito), apenas diferencia-se do ânodo por necessitar de resistência química em ambientes oxidantes.

Porém o material mais utilizado para o cátodo é o manganato de lantânio dopado com estrôncio ($La(Sr)_xMnO_{3+x}$), que é um óxido com condução mista (elétrica e iônica) do tipo perovskitas^{74,75}. A condução do íon O^{2-} apresenta boa mobilidade, mas sua condutividade eletrônica é apenas satisfatória, o que leva o projeto sempre a minimizar a espessura do cátodo.

▪ **Eletrólito**

O eletrólito deve ser muito denso, acima de 90%, pois não deve haver passagem de combustível ou oxigênio, mas apenas a condução do íon O^{2-} . Também deve evitar a condução eletrônica, para que este não retire energia elétrica útil da pilha, além de possuir estabilidade química em ambientes oxidantes e redutores, já que este componente estará em contato com o cátodo e ânodo. Normalmente tenta-se produzir o eletrólito com menor espessura possível, entre $10\mu m$ a $40\mu m$ ^{72,76}, para que evite o processo resistivo na condução iônica, ou o efeito da polarização por resistência ôhmica.

A YSZ é o material mais empregado como eletrólito neste tipo de pilha, sendo que as primeiras pesquisas remetem à década de 50 do século passado⁷⁷. Normalmente se adiciona 8% molar de ítria na matriz de zircônia e, este dopante fará com que se estabilize a fase cúbica da

zircônia, tornando-a boa condutora iônica em temperaturas que variam de 800°C a 1000°C. Porém dopar a zircônia com escândio em cerca de 8 a 12 % molar traz resultados com maior condutividade iônica, por conta do tamanho de raio iônico de Zr^{4+} e Sc^{3+} serem semelhantes^{78,79}.

Operar a temperaturas acima de 800°C possui a vantagem de aumentar a cinética de reação e a difusão iônica, porém os materiais constituintes não suportam bem o ambiente hostil, sofrendo envelhecimento acelerado, problemas de expansão térmica e degradação. Assim a tendência dos pesquisadores é procurar materiais com condução iônica em temperaturas menores, em torno de 600°C. Os óxidos que atendem a esta exigência são a céria, cujos dopantes com melhor resultado são a gadolínia e samária, o galato de lantânio dopado com magnésio e/ou estrôncio (LSGM)⁸⁰. Outro material alternativo é o óxido de bismuto, que possui a 800°C condução cerca de 1,0 S/cm, a maior dentre todos os materiais, porém a fase δ do Bi_2O_3 estabiliza-se apenas a 730°C, sendo que a temperaturas mais baixas sua configuração é romboédrica. Pesquisas apontam que há a possibilidade de se estabilizar a fase δ a temperaturas menores utilizando-se óxido de ítrio e óxido de érbio.

3.2) Defeitos nos materiais

No momento em que apareceram os primeiros estudos de cristalografia no século XIX havia uma teoria que satisfazia os pensadores: os átomos e as unidades estruturais no cristal eram todos arranjados de forma ideal, onde todos os sítios eram ocupados de maneira uniforme na rede cristalina.

Porém no decorrer do começo do século XX houve a constatação de que o arranjo nos sólidos cristalinos não tinha a perfeição que almejavam os primeiros cristalógrafos: havia sítios vazios, várias impurezas no retículo cristalino e, as energias de parâmetro de rede variavam. Assim estabeleceu-se a designação de *defeito* no estudo de sólidos: por convenção o estado ideal é tomado como referência, e todo o desvio do estado ideal é chamado de **defeito**⁸¹.

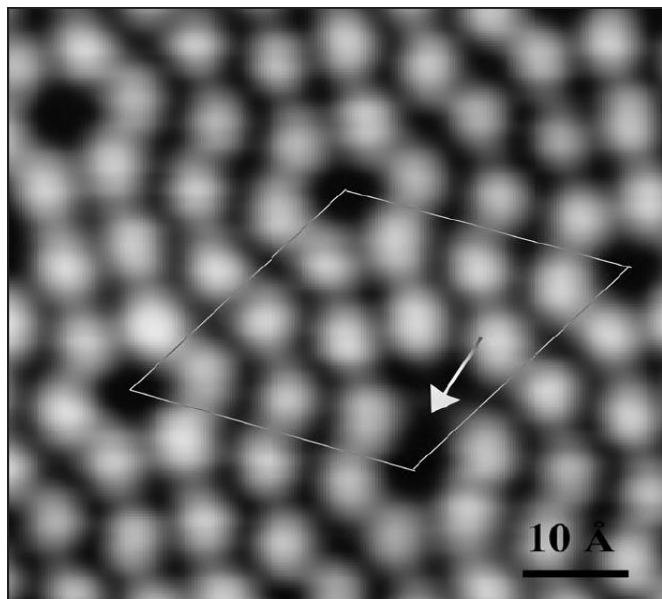


Figura 3: Microscopia da superfície de silício (111)

Fonte: Callister, 2007⁸²

A figura 3 mostra um átomo de silício retirado por uma nano-sonda de tungstênio e a seta indica este defeito puntiforme na matriz.

Os defeitos são inerentes ao fato do material sólido existir, pois são as vibrações de origem térmica e, as impurezas no retículo cristalino que irão desconfigurar o arranjo perfeito da rede. E por conta destes defeitos, os sólidos cristalinos possuem algumas propriedades que interessam ao seu uso, tal como a **condução elétrica/iônica**.

Assim em toda a rede cristalina haverá defeitos, por mais sofisticada ou eficiente que seja a técnica empregada na sinterização do material. Dentre as imperfeições pontuais podem-se destacar:

- As vacâncias, sítios vazios de um determinado íon, que serão fundamentais na propriedade de condução iônica dos semicondutores;
- Átomos intersticiais, átomos que se fixam nas áreas intersticiais do arranjo cristalino, normalmente o átomo é um pouco maior do que o espaço intersticial, fazendo com que o arranjo cristalino fique desconfigurado nessa área, conferindo uma propriedade mecânica superior;
- Impurezas, que são remanescentes da sinterização e, em alguns casos adicionados propositalmente para que o material ganhe propriedades específicas.

Há também os defeitos lineares, as chamadas discordâncias, que são de dois tipos: em aresta e em espiral.

Os defeitos interfaciais são caracterizados por serem bidimensionais e separam regiões no material que têm uma estrutura cristalina ou orientação cristalográfica diferentes. Um dos principais defeitos interfaciais é o **contorno de grão**, região onde os átomos fronteiros de cristais com orientação diferente se encontram.

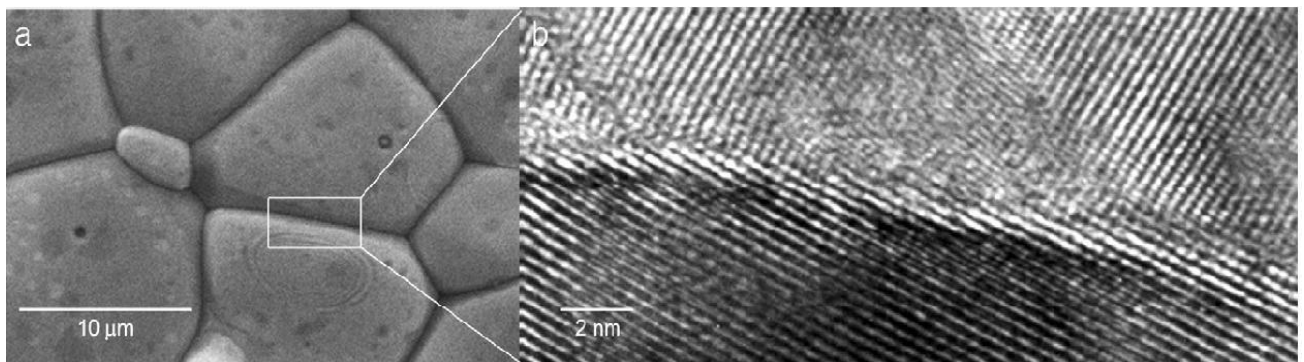


Figura 4: Micrografia de céria dopada com gadolínio a 1%

Fonte: Avila-Paredes, 2006⁸³

A figura 4 mostra os grãos de céria dopada, e em resolução maior o detalhe dos contornos de grão. Na figura a direita consegue-se notar a orientação diferente dos grãos e seus contornos.

Para a análise das propriedades dos materiais é necessário identificar sua estrutura e seus defeitos mais presentes, onde o grão tem um papel muito importante nas propriedades cerâmicas. Suas características irão determinar se um material é mais flexível ou não, se possui condutividade elétrica apreciável, ou até se o material é opaco ou translúcido.

Em materiais cerâmicos os grãos possuem o tamanho na dimensão de micrômetros, e devido à grande relação entre o tamanho de grão e as propriedades, a microestrutura do material será estudada neste trabalho.

3.3) Reações no estado sólido

Como na química clássica, as reações no estado sólido exigem basicamente as mesmas considerações⁸¹:

1. Balanço de massa: onde o número de átomos e o tipo de cada um sejam iguais antes e depois da reação;
2. Eletronegatividade: tomando como referência o cristal perfeito, ambos os lados da equação deverão ter igual número de cargas;
3. Equivalência na rede cristalina: a razão do número de cátions e ânions na rede cristalina deve se manter constante, porém existem algumas exceções onde a valência de alguns metais pode variar, por exemplo, o ferro.

A notação foi estabelecida por Kröger e Vink (1956), sendo utilizada como padrão. Abaixo mostram-se as principais notações para estas reações:

M_M : metal em sítio do metal

M_i : metal intersticial

O_O : oxigênio em sítio do oxigênio

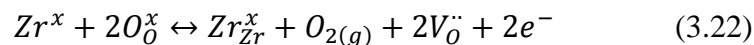
O_i : intersticial

V_M : vacância em sítio do metal

V_O : vacância em sítio do oxigênio

Para se mostrar o valor da carga efetiva dos íons, coloca-se “” para +1, “” para +2; “” para -1, “” para -2; e “x” para neutro.

Introduz-se um exemplo para efeito de entendimento: zircônia com deficiência de oxigênio.



Nesta reação, o óxido de zircônio matricial perde o oxigênio sob forma de gás fazendo com que em seu lugar duas vacâncias fossem geradas. Para manter a eletroneutralidade forma-se um par de elétrons para compensar a carga duplamente positiva das lacunas de oxigênio.

3.4) Zircônia estabilizada com ítria

A zircônia apresenta uma extensa gama de usos, desde aplicação médica⁸⁴, passando por ortodontia⁸⁵, uso em sensores de oxigênio⁸⁶ e também em eletrólitos de pilhas a combustível de óxido sólido.

Este material apresenta diferentes fases dependendo da temperatura: abaixo de 1170°C apresenta estrutura monoclinica, entre 1170°C e 2370°C é a estrutura tetragonal, e acima de 2370°C apresenta estrutura cúbica⁸⁷.

O eletrólito de uma SOFC necessita que haja uma razoável condução iônica, sendo que apenas a fase cúbica da zircônia apresenta tal característica. Assim os pesquisadores propuseram a adição de dopantes para que esta fase fosse estabilizada em temperaturas menores que 2370°C, onde o óxido de ítrio é o composto que melhor se encaixou neste papel, porque além de se alcançar a estabilização da fase cúbica, a ítria gera novas vacâncias de oxigênio na estrutura e, por conseguinte aumenta a condução iônica.

A concentração de ítria na qual se obtém os melhores resultados é de 8% molar, onde a operação da pilha seria a 1000°C. Outros óxidos melhoram o desempenho da zircônia, sendo a alumina outro exemplo. Porém este composto tem papel diferente da ítria: a sílica diminui consideravelmente a condução iônica na YSZ, porque é um elemento altamente resistivo e obstrui os caminhos iônicos. Muitas vezes não consegue-se obter uma purificação da zircônia de forma eficiente e a quantidade de sílica pode inviabilizar o funcionamento do eletrólito. A alumina adicionada à zircônia desempenha uma “limpeza” da sílica (*scavenging*), aumentando a condutividade total da YSZ⁸⁸.

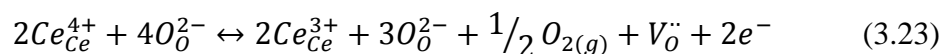
Porém a temperatura de 1000°C, na qual se opera a pilha com esse material, é muito rigorosa e os componentes da SOFC apresentam intensa deterioração no processo. Assim, muitas pesquisas tentam adaptar a zircônia para atuar em temperaturas menores (600°C-800°C), como o

trabalho de Hirano *et al*⁸⁹, que adiciona-se à zircônia óxidos de bismuto e escândio, encontrando-se valores parecidos com a YSZ a 1000°C, porém trabalhando a 800°C.

3.5) Céria dopada com gadolína

Como dito anteriormente, procura-se diminuir a temperatura de atuação das SOFCs para faixas de temperaturas menores, as ITSOFC (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell). Um dos óxidos com alto potencial de uso nesses dispositivos é a céria, cuja estrutura é a fluorita, tal como a zircônia cúbica. Quando dopa-se com óxidos de gadolínio ou samário e opera-se a SOFC em temperaturas na faixa de 600°C a 800°C, sua condutividade iônica é cerca de uma ordem de grandeza maior do que o YSZ, sendo assim uma alternativa viável para uso em eletrólitos de ITSOFC^{13,90}.

Porém a céria possui um problema em atmosferas redutoras, onde o Ce^{4+} reduz-se a Ce^{3+} , como mostra a equação abaixo.



Uma das tentativas de se diminuir essa tendência é adicionar cobalto na matriz cerâmica. Núñez *et al*⁹¹ adicionaram cobalto em CGO, e além de obterem amostras densas sinterizadas a temperaturas entre 900°C e 1300°C, também alterou-se a condutividade elétrica.

3.6) Condutividade Iônica

A condutividade total de um material é dada pela soma das contribuições da condutividade eletrônica e iônica, mas em sua grande maioria a contribuição eletrônica predomina em relação à iônica, já que a condução iônica ocorre em materiais específicos e em condições muito especiais. No entanto, as aplicações onde os materiais condutores iônicos são utilizados estão crescendo e os eletrólitos das pilhas de combustível constituem um desses exemplos.

Os condutores iônicos são eletrólitos fortes em meio aquoso, cristais iônicos e eletrólitos sólidos. Esses materiais têm em comum características que permitem a migração iônica:

- Alta concentração de cargas iônicas;
- Alta concentração de vacâncias ou sítios intersticiais;
- Baixa energia de ativação para movimentação iônica.

Tanto cátions como ânions possuem uma carga elétrica, e quando um campo elétrico estiver presente são capazes de difundir-se pelo material. Em alguns materiais cerâmicos, essa migração se dará por meio das vacâncias, defeitos pontuais que são um o sítio vazio em um arranjo cristalino. O íon vizinho à vacância ao possuir uma energia maior que a da entalpia de migração, desloca-se para o sítio vago e ato contínuo deixa vazio o sítio onde estava; um íon vizinho desloca-se para o sítio recém vago e assim sucessivamente. A condutividade iônica é dada por:

$$\sigma_i = \left(\frac{\sigma_0}{T}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right) \quad (3.24)$$

Nos sólidos policristalinos, os materiais cuja estrutura é fluorita ou perovskita possuem propriedades para se tornarem bons condutores iônicos.

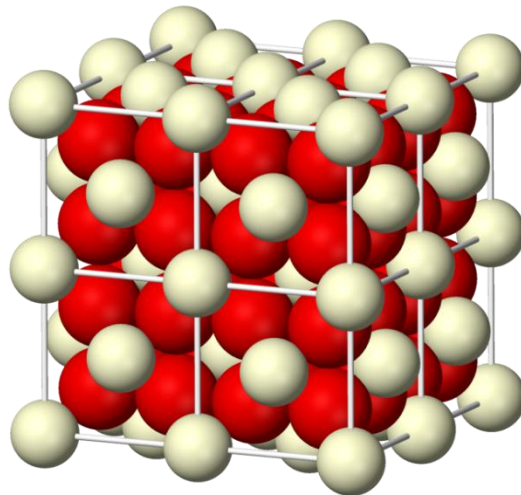


Figura 5: Exemplo de estrutura fluorita

Fonte: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/99/Ceria-3D-ionic.png>⁹²

Na figura 5 apresenta-se a estrutura de óxido de cério, onde os átomos brancos são o cério e os vermelhos o oxigênio. Todavia, para que haja uma migração considerável de íons oxigênio pela matriz cerâmica há necessidade de altas temperaturas, acima de 500°C, pois o tamanho iônico das cargas não permite que se desloquem livremente a temperatura ambiente. Além disso, a cerâmica deverá possuir número suficiente de vacâncias de oxigênio para que os íons consigam migrar.

Para o estudo da condutividade em materiais cerâmicos policristalinos assumem-se algumas hipóteses que culminam no modelo de *brick layer*, onde se representa a amostra como uma rede de grãos cúbicos idênticos, orientados de forma paralela ao campo elétrico e onde seus contornos de grão são homogêneos e estritamente iguais.

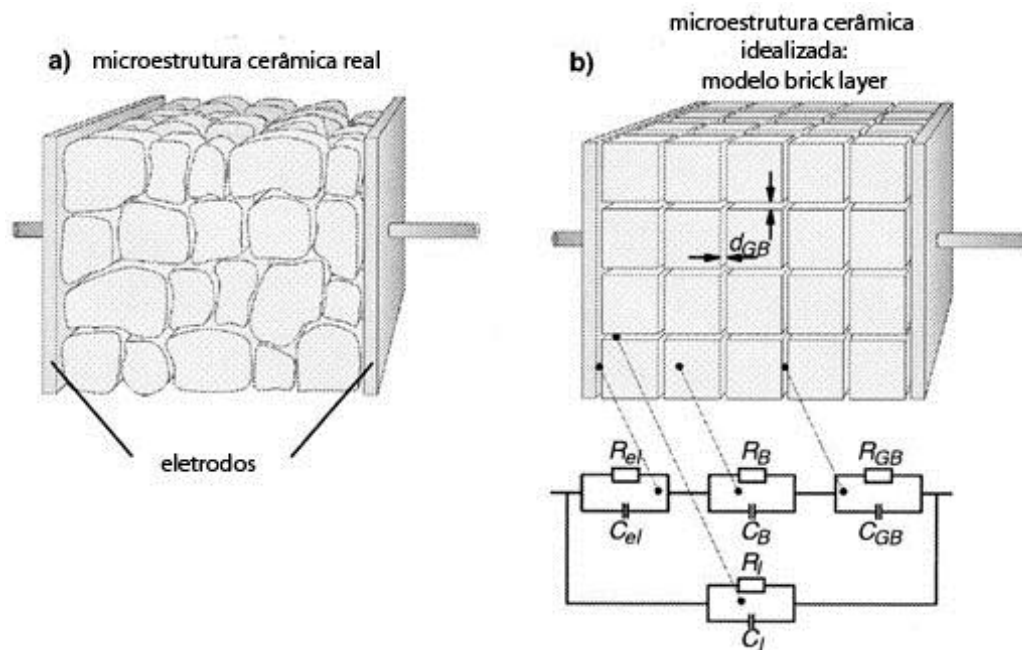


Figura 6: Modelo “*brick layer*”

Fonte: Waser, 2000⁹³

Na figura 6 tem-se:

- a) visão de como seria a microestrutura cerâmica
- b) visão do modelo “*brick layer*” idealizado e os circuitos equivalentes às estruturas do material.

Como visto na figura 6, os desvios do modelo *brick layer* são mais evidentes devido ao formato cúbico dos grãos e os contornos de grão cujas propriedades variam em relação umas as outras. Estes desvios são minimizados quando o tamanho dos grãos é semelhante, e conseqüentemente ocorre homogeneização nas propriedades do grão e seus contornos⁹⁴.

Ao considerar que há um campo elétrico que atua no material cerâmico estudado, consegue-se separar as contribuições das zonas condutoras que compõe o material: o contorno e o interior do grão.

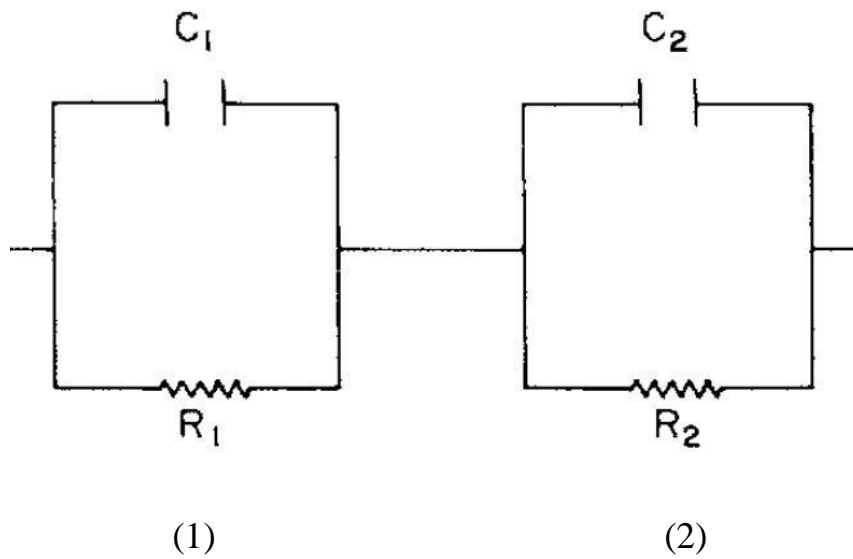


Figura 7: Circuito equivalente do material condutor

Fonte: Barsoukov, 2005⁹⁴

Na figura 7 tem-se a representação dos circuitos equivalentes de (1) contorno de grão e (2) interior do grão.

Para a contribuição da condutividade do grão, tem-se:

$$R_B = \frac{1}{\sigma_B} \cdot \frac{L_B}{A_B} \quad (3.25)$$

Ao se analisar unidimensionalmente, os contornos de grão constata-se serem muito inferiores ao tamanho do grão e, assim tanto o valor de L_B e A_B são aproximadamente iguais ao da amostra, ou seja, $L = L_B$ e $A = A_B$. Tem-se portanto:

$$\sigma_B = \frac{L}{A} \frac{1}{R_B} \quad (3.26)$$

Do mesmo modo, pode-se calcular para o contorno de grão: a resistência da contribuição de todos os contornos á dada por:

$$R_{GB} = \sigma_{BG} \cdot \frac{L_{GB}}{A_{GB}} \quad (3.27)$$

O valor de efetivo de todos os contornos L_{GB} é dado como:

$$L_{GB} = N_{GB} \cdot \delta_{GB} \quad (3.28)$$

Onde N_{GB} é o número de contornos de grão na amostra e δ_{GB} é a espessura média de um dado contorno. Pelo modelo de *brick layer*, pode-se considerar que o número de contornos é igual ao de grãos, que é dado em função da espessura da amostra e do tamanho médio dos grãos:

$$N_{GB} \cong N_G \approx \frac{L}{d_g} \quad (3.29)$$

Substituindo pela equação 3.27, a condutividade do contorno de grão pode ser expressa por:

$$\sigma_{GB} = \frac{1}{R_{GB}} \frac{L}{A} \frac{\delta_{GB}}{d_g} \quad (3.30)$$

3.6.1) Efeito do tamanho de grão

Nos materiais cerâmicos a microestrutura desempenha papel importante, pois diversas propriedades podem ser relacionadas às características físicas nessa escala, tal como os grãos e seus contornos⁸².

O tamanho dos grãos depende de múltiplos fatores, tais como composição/pureza dos pós a serem sinterizados, temperatura de sinterização, tempo de sinterização, taxa de aquecimento/resfriamento do forno, “atmosfera” e pressão na qual se sinteriza o material.

No início da sinterização de pós cerâmicos, haverá uma compactação e conseqüente remoção dos poros entre as partículas. À medida que aumenta-se a temperatura, a tendência é que a peça comece a densificar e haja o aparecimento dos contornos de grão por conta da minimização da energia de superfície, já que a energia superficial da partícula solta é maior que de contornos de grão.

Assim que os contornos de grão são estabelecidos, outra etapa se seguirá: o aumento do tamanho dos grãos, o que significa que haverá um deslocamento dos contornos que separam os grãos e assim a diminuição do número de grãos. Esse fenômeno ocorre em conseqüência também da minimização dos valores de energia, já que a supressão dos contornos de grão diminui a energia do sistema.

No âmbito do estudo das cerâmicas para o uso em SOFC's, o material deve possuir uma boa condutividade iônica. Levando em consideração que na grande maioria dos casos, a condutividade nos grãos será muito maior em relação ao dos contornos de grão (cerca de duas ordens de grandeza⁹⁰), deseja-se que os grãos sejam os maiores possíveis, assim diminuindo os contornos de grão na microestrutura. Porém ao se colocar em pauta a montagem e preparação das pilha a combustível, o material que se necessita é uma cerâmica que possua uma resistência mecânica considerável, uma vez que as espessuras dos componentes da pilha em que se trabalha podem chegar à ordem de dezenas de microns, tornando a montagem muito delicada e necessitando de materiais pouco frágeis para que não se comprometa o funcionamento da pilha inteira. Portanto um dos grandes desafios dos pesquisadores é chegar a um equilíbrio ótimo para o tamanho dos grãos, onde as propriedades elétricas e mecânicas sejam suficientes para o funcionamento adequado da pilha a combustível.

3.6.2) A influência das heterogeneidades

Como sugere o modelo de *brick layer*, as cerâmicas são uma compactação de inúmeros grãos, com tamanhos relativamente semelhantes e, separados por contornos de grão. Na grande maioria dos casos, mesmo em temperaturas altas, a condutividade iônica no grão é muito superior ao de seus contornos, cerca de uma ou duas ordens de grandeza. Pensava-se que este problema era devido ao efeito de bloqueio que as impurezas causavam, principalmente a sílica⁹⁵. Porém outros experimentos comprovaram que mesmo em amostras com alta pureza apresentavam diferença de condutividades entre grão e contornos em duas ordens de grandeza. Assim um dos caminhos para se melhorar as características dos eletrólitos cerâmicos é aumentar a condução iônica dos contornos de grão.

Atualmente o modelo de cargas espaciais (*Core-Space Charge Layer Model*) é o mais aceito no que se refere à atuação dos contornos na condução das cerâmicas. O contorno de grão é formada por um núcleo, geometricamente no centro do contorno, e as vacâncias (geralmente de oxigênio) migram para este sítio, tornando o potencial do núcleo positivo. Ao redor do núcleo há uma camada que o separa do grão, que contém íons negativos (no caso da céria, tem-se $\text{Gd}_{\text{Ce}}^{\cdot-}$) atraídos pelo núcleo positivo, mantendo assim a eletronegatividade.

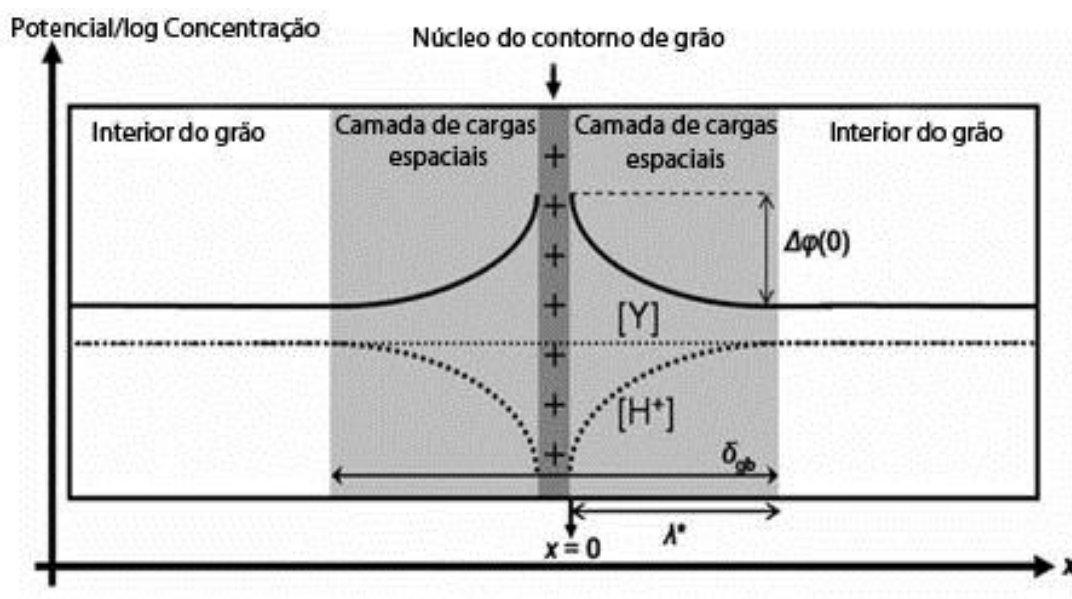


Figura 8: Representação do “Core-Space Charge Layer Model”

Fonte: Adaptado de Tuller, 2008¹⁹

Na figura 8, no centro vê-se o núcleo do contorno de grão carregado positivamente e nas laterais a camada adjacente onde se acomodam cargas negativas. As linhas contínuas referem-se à concentração das cargas, ou seu potencial elétrico.

Experimentos com grãos em escala nanométrica revelaram que algumas propriedades na cerâmica foram melhoradas, tal como a condução iônica^{96,97}. Tal fato pode ter ocorrido devido ao aumento da concentração de vacâncias nos contornos de grão, já que com grãos menores há maior facilidade de segregação dos dopantes, e assim aumenta-se o transporte iônico nos contornos de grão.

Outra vertente para se melhorar as propriedades dos eletrólitos sólidos e nos contornos de grão é a dopagem heterogênea. No momento de sinterização da cerâmica, dopantes seriam previamente adicionados para que no processo de estabelecimento dos contornos, sejam conduzidos em direção aos contornos por meio de difusão e consiga-se uma melhora na condução iônica nesta faixa⁸⁰. Ao migrarem até às extremidades do grão, os aditivos se integram à matriz cerâmica e geram vacâncias de oxigênio, facilitando o caminho das cargas iônicas.

4) Métodos experimentais

No desenvolvimento dos trabalhos experimentais realizaram-se análises de microscopia eletrônica de varredura, para mensurar o tamanho dos grãos e ver seus contornos, e a espectroscopia de impedância, com o intuito de medir o valor da condutividade das amostras, verificando as suas componentes intragranular e intergranular.

4.1) Preparação das amostras

Durante os ensaios experimentais ocorreram algumas diferenças na preparação das amostras e que dependeram do experimento. Para a zircônia houve a necessidade de se preparar uma amostra que fosse de referência, por isso foi sinterizada uma de YSZ (Tosoh Company, Japão), a 1500°C e a pressão ambiente. Essa amostra foi confeccionada usando uma prensa uniaxial, onde colocou-se o pó a ser sinterizado em um molde metálico e aplicou-se uma pressão de 100 Mpa. A amostra foi sinterizada sob a forma de pastilha. Foi retirada da prensa e levada ao forno para sinterizar por 4 horas a 1500°C, à uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

Nas amostras obtidas por prensagem a quente usou-se o equipamento Termolab S.A, onde a pressão exercida para sinterização foi cerca de 65 Mpa e a temperatura de sinterização de 1200°C, durante 4 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min e com o mesmo pó base de YSZ. Para que o pó fosse sinterizado de maneira adequada, foi desenvolvido um molde em alumina para que a amostra pudesse ficar na forma de pastilha, assim como foi na referência.

Na preparação das amostras de céria dopada com gadolína seguiram-se as etapas:

1. Quantificar, com uma balança analítica, a massa das referidas quantidades de pó base, CGO10, e dopante que se iriam utilizar na mistura;
2. Juntar os dois pós, e a seguir fazer uma suspensão em álcool etílico, colocando num moinho de bolas por 1 hora;
3. Deixar em estufa por 24 horas para o álcool evaporar;
4. Retirar o pó e fazendo uma prensagem uniaxial (da mesma maneira que foi executado com a zircônia);
5. Levar ao forno para a sinterização durante 4 horas a taxa de 5°C/min.

Utilizou-se como base um pó de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,9}$ (Treibacher, Áustria). Além de usá-la pura, foram adicionadas quantidades extras de céria e gadolínia. Abaixo, apresenta-se tabela das amostras preparadas com esse pó de base.

Tabela 1: Composições de amostras estudadas, as respectivas temperaturas de sinterização e sua notação

Composição	Temperatura de Sinterização (°C)	Notação
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,9}$	1400	C14
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,9}$	1500	C15
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,9} + 9\% \text{ wt CeO}_2$	1400	Ce14
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,9} + 9\% \text{ wt CeO}_2$	1500	Ce15
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,9} + 2\% \text{ wt Gd}_2\text{O}_3$	1400	Gd14
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,9} + 2\% \text{ wt Gd}_2\text{O}_3$	1500	Gd15

Nas amostras C14 e C15 foram apenas feitas a prensagem uniaxial e a sinterização, porém nas restantes amostras foram executados todos os procedimentos. Para as amostras com adição de gadolínia o pó utilizado foi Gd_2O_3 e, para as amostras com adição de céria foi usado o nitrato de cério hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como aditivo.

Todas as amostras foram sinterizadas sob a forma de pastilhas suas dimensões ficaram em torno de 8,5 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

4.2) Preparação de moldes para prensagem a quente

No experimento de sinterização do YSZ sob pressão, havia a necessidade de utilizar-se um molde para a correta prensagem do pó. Este molde foi confeccionado com um cilindro metálico de 10 cm de diâmetro, que possui um orifício vertical com diâmetro de 3 cm. Prensou-se uniaxialmente 25 g de alumina e obteve-se um pequeno cilindro de 4 a 5 cm de altura. A

confeção desse cilindro de alumina foi levada a um forno a 1100°C durante 4 horas. Ao fim desse ciclo no forno, o cilindro de alumina estava denso o suficiente para que fosse feito um furo vertical de cerca de 1 cm, em seu centro.



Figura 9: Cilindros para prensa uniaxial

Paralelamente à confecção do molde, prensou-se uma pastilha de 1 cm de diâmetro por 0,5 cm de altura, que fez a vez de apoio ao pó de zircônia para que esta fosse compactada, e um bastonete de 1 cm de diâmetro por 4 cm de altura, que fez a punção no pó. Ambos foram de alumina e sinterizados juntos com o cilindro previamente perfurado durante 4 horas a 1500°C.

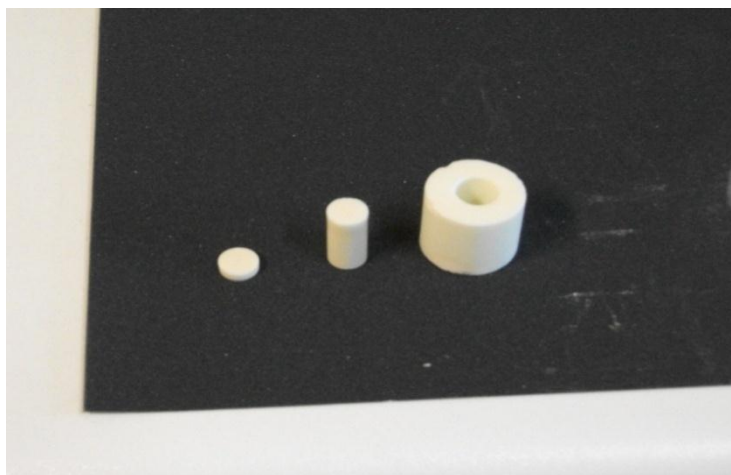


Figura 10: Moldes de alumina para prensa a quente de YSZ

4.3) Microscopia eletrônica de varredura

O funcionamento do MEV é baseado em um feixe de elétrons produzido normalmente por um filamento de tungstênio, que é dirigido à amostra de interesse. Assim que estes elétrons (cuja energia varia de centenas de eV até 100 keV) encontram a amostra, e diversos elétrons secundários, radiações eletromagnéticas, raios-x, são emitidos por conta da interação com a amostra. A energia de cada uma dessas emissões é codificada em imagens que são visualizadas no próprio equipamento⁹⁸.

A MEV é utilizada na área cerâmica principalmente para a observação da microestrutura de uma amostra, e com essa análise pode-se averiguar os tamanhos dos grãos e seus contornos, eventuais defeitos na superfície, heterogeneidades. Neste trabalho utilizou-se o equipamento HR-FESEM Hitachi SU-70.

Antes da amostra ser analisada, há a necessidade de se fazer um tratamento para que a visualização de sua superfície seja evidenciada. Primeiro lixa-se a amostra de modo grosseiro, e após esse debastamento utiliza-se pó de diamante da marca Struers para fazer o polimento final. Feito o polimento, é necessário efetuar o ataque térmico na amostra para que os contornos de grão sejam destacados. O ataque térmico é efetuado aquecendo-se a amostra até 100°C abaixo da temperatura de sinterização. É então mantida durante 30 minutos na temperatura de interesse. Após essa etapa, as amostras são postas em um porta-amostras e são fixadas pela aplicação de uma cola de carbono, que é condutora elétrica, e assim garante que os elétrons do feixe do microscópio possam escoar pelo porta-amostra. Antes das análises microscópicas, as amostras são ainda cobertas com um filme de carbono, para que todas as superfícies das amostras sejam condutoras.

4.4) Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância baseia-se no fato dos materiais ao serem estimulados por uma determinada diferença de potencial, apresentem um valor de corrente elétrica que é proporcional à sua impedância Z , variável esta inerente ao material em estudo⁹⁴.

Para que seja efetuada a espectroscopia, necessita-se a introdução de eletrodos nas faces da amostra. Neste trabalho utilizou-se uma pasta orgânica onde havia platina impregnada,

que foi aplicada em duas faces da amostra e a seguir foram levadas em um forno a 1000°C para que a solução orgânica evaporasse e a platina fosse depositada de maneira uniforme. O equipamento utilizado foi a ponte de impedâncias Hewlett-Packard LCR 4284A.

Ao se trabalhar com óxidos, que apresentam características capacitivas, não se pode utilizar tensões constantes devido à polarização do material, onde os íons O^{2-} e as vacâncias $V_o^{\cdot\cdot}$ irão se deslocar para os eletrodos de cargas opostas, fazendo com que a falta de portadores de carga resulte em uma interrupção da corrente elétrica. Portanto o experimento deve ser conduzido com a aplicação de uma tensão com sinal sinusoidal, que é representado por:

$$V(\omega, t) = V_0 \exp(i\omega t) \quad (4.1)$$

A corrente que percorre a amostra por conta da tensão aplicada é dada por:

$$I(\omega, t) = I_0 \exp(\omega t + \Phi) i \quad (4.2)$$

Com esses dois valores, pode-se calcular a impedância **Z**:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad (4.3)$$

Por se tratar de uma tensão cujo sinal é sinusoidal, a impedância será representada por um número complexo que varia com a frequência angular:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (4.4)$$

No caso dos materiais cerâmicos estudados, o termo real da impedância é caracterizado pela resistência à passagem elétrica e o termo imaginário mostra o comportamento capacitivo. Assim para cada valor de ω , que nos experimentos de espectroscopia de impedância podem variar de 10^{-4} a 10^6 Hz, pode-se estabelecer um valor de impedância, que é representado por uma resistência R e um capacitor C em paralelo.

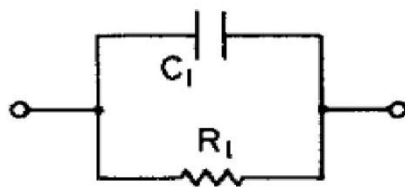


Figura 11: Circuito RC correspondente a um elemento simples na cerâmica

Fonte: Barsoukov, 2005

A impedância equivalente ao circuito da figura 11 é dada por:

$$Z(\omega) = \frac{\frac{1}{R}}{\frac{1}{R} + (\omega C)^2} - i \frac{\omega C}{\frac{1}{R^2} + (\omega C)^2} \quad (4.5)$$

A forma mais utilizada de mostrar esses resultados é o Diagrama de Nyquist.

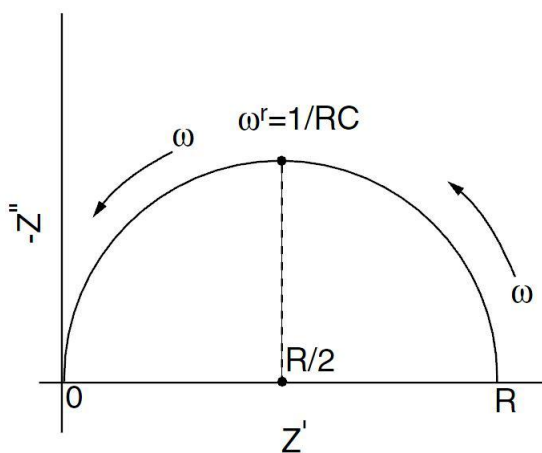


Figura 12: Diagrama de Nyquist para um circuito RC simples

Fonte: Barsoukov, 2005

Na figura 12, vale ressaltar que o valor de Z'' é negativo, uma vez que a contribuição capacitiva para a impedância é menor que zero.

Para a análise do gráfico de Nyquist da figura 12, utiliza-se a equação (4.5). Ao se elevar ao quadrado os termos reais e imaginários e após acertos algébricos, tem-se:

$$Z''^2 + \left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (4.6)$$

Verifica-se assim que parte resistiva e capacitivas são representadas por um semicírculo com centro em $(R/2;0)$ e cujo raio r é dado por $R/2$.

Um outro dado importante que pode ser retirado é a frequência de relaxação f_{relax} , que é o valor da frequência angular onde o semicírculo atinge o valor mínimo.

$$\omega_{rel} = 2\pi f_{relax} = \frac{1}{RC} \quad (4.7)$$

▪ Análise de espectros e as microestruturas

O transporte de carga nos materiais policristalinos pelo modelo de *brick layer* ocorre no interior dos grãos, na interface destes e na interface com o eletrodo. Por se darem de maneiras diferentes, cada um deles terá um valor de resistência e capacitância notadamente diferentes, e deste modo pode se identificar cada um deles, pelos arcos no espectro de impedância.

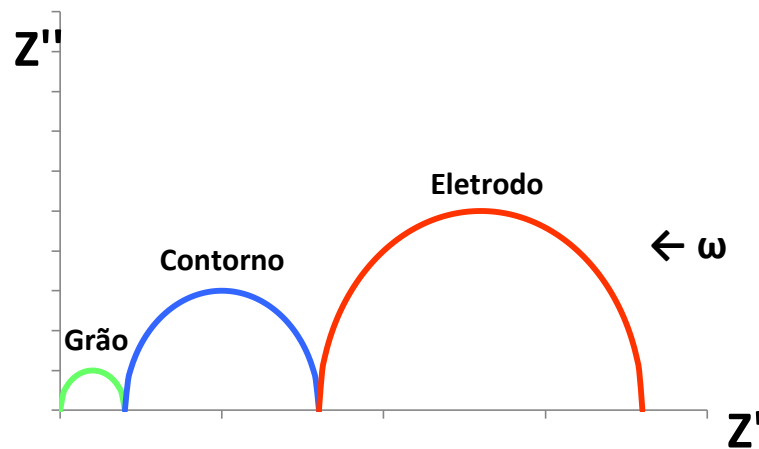


Figura 13: Diagrama de Nyquist para um material genérico

Contudo, o espectro de impedância não mostrará explicitamente as divisões de cada estrutura, porque normalmente os processos estarão sobrepostos e, cabe ao pesquisador avaliar qual é o melhor circuito equivalente que se adapta ao espectro, mediante as suposições teóricas e experiência com outros materiais.

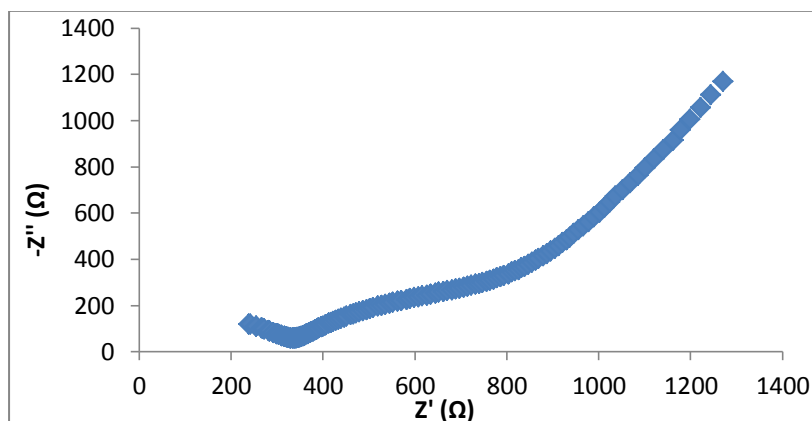


Figura 14: Espectro de impedância de uma amostra de céria dopada com gadolínia a 10% molar a 400°C

Na figura 14, não há como se separar rigorosamente os fenômenos elétricos relacionados ao interior do grão, dos contornos e, dos eletrodos. Assim usam-se métodos iterativos computacionais para se depreender valores que consigam da melhor forma possível ajustar-se aos arcos conseguidos via experimento.

Vale ressaltar que os fenômenos condutivos envolvendo o grão, o contorno e o eletrodo são marcados por diferentes valores de frequência, onde os menores valores (de milihertz a unidades de hertz) recaem no eletrodo, na faixa de quilohertz entram os contornos de grão, e de megahertz do interior do grão.

Porém a resposta mais rápida a ser efetuada ocorrerá na diferenciação dos diversos processos será dadapelo valor de suas capacitâncias, já que o interior do grão possui valores na ordem de pF, enquanto o limite de grão é nF.

Comumente o centro dos semicírculos não terá seu centro no eixo real do plano complexo, mas estarão abaixo do mesmo. Isso decorre por conta das irregularidades nas microestruturas, sucedendo assim não uma única frequência de relaxação, mas sim uma faixa de valores. Para fazer a análise disto recorre-se ao modelo de Cole-Cole, onde define-se o **elemento constante de fase** (em inglês CPE, Q).

$$Z_Q = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad (4.8)$$

Sabendo que o valor de n varia entre 0 e 1 e, está relacionado com o ângulo de diferença de fase ϕ . Quando $n=1$, o CPE comporta-se como um condensador normal.

Para obter a capacitância real C em relação a pseudocapacitância Q , utiliza-se as frequências de relaxação:

$$\omega_i = (R_i C_i)^{-1} = (R_i Q_i)^{-1/n_i} \quad (4.9)$$

Rearranjando:

$$C_i = Q_i^{1/n_i} \cdot (R_i)^{(1-n_i)/n_i} \quad (4.10)$$

O uso da espectroscopia de impedância é cada vez mais difundido por conta da simplicidade da sua medição: aplica-se uma tensão alternada e se consegue ter a leitura de diversos parâmetros complexos, tal como propriedades dielétricas e microestrutura. Porém, diversas vezes o gráfico de Nyquist não consegue mostrar com exatidão como seria o circuito equivalente, pois ocorrem desvios tais como campo induzido pelos eletrodos de platina, ampla faixa de tamanhos de grão, e assim podem originar circuitos dúbios.

5) Resultados experimentais

Nesta seção se apresentará os resultados das análises de microscopia e espectroscopia da zircônia dopada com ítria e da céria dopada com gadolína.

5.1) Caracterização microestrutural e elétrica de YSZ produzida por prensagem a quente

Ao se trabalhar com YSZ para uso em eletrólitos sólidos, uma linha de pesquisa é a análise da diminuição do tamanho dos grãos, já que algumas propriedades acabam por ser melhoradas, dentre elas, as propriedades mecânicas. Em relação à sua condutividade iônica, há algumas controvérsias quanto ao resultado da diminuição do tamanho de grão, pois algumas pesquisas apontam para uma melhora significativa quando o grão passa de escala microscópica para nanométrica^{99,100}, principalmente no que se refere a condução iônica nos contornos de grão. Os autores dizem que isto propicia um grande incremento na condutividade total, pois há um maior número de vacâncias de oxigênio nos contornos de grão.

Já em alguns trabalhos se verifica o oposto: diminuindo-se o tamanho dos grãos, a condutividade diminui^{101,102}. Os autores alegam que em alguns pontos a zircônia dopada com ítria não consegue se estabilizar na fase tetragonal e torna-se monoclínica, comprometendo muito a condução iônica. E mesmo diminuindo-se o grão, seus contornos continuam com baixa taxa de transferência iônica.

Apesar de toda discussão, há diversos trabalhos na literatura que investigam rotas de sinterização onde a principal meta é inibir o crescimento do grão, já que o tamanho médio dos grãos nos pós iniciais é da ordem de dezenas de nanômetros. Uso de SPS (spark plasma sintering)¹⁰³, adição de inibidores de crescimento de grão e prensa a quente são vias de sinterização comumente utilizadas para se obter grãos menores. Em todos esses métodos a temperatura de sinterização do óxido é inferior à apresentada pelo método tradicional (no caso da zircônia, inferior a 1500°C) para que não haja justamente o excessivo crescimento dos grãos. Contudo, há a necessidade da amostra mostrar-se densa, propriedade que a temperaturas muito baixas não se consegue atingir e, por isso as temperaturas de sinterização mesmo nestes métodos heterodoxos não ficam abaixo de 900°C, para a confecção de zircônia.

Dos métodos mencionados, a prensagem a quente é uma rota que contempla características benéficas ao processo de sinterização: a pressão imposta à cerâmica possibilita a densificação da peça mesmo a temperaturas entre 1100°C e 1200°C, diminuindo o crescimento dos grãos, minimizando poros e, torna o gasto energético menor de modo geral.

Assim no estudo da sinterização de eletrólitos de YSZ foram confeccionadas duas pastilhas de modos diferentes: a primeira pelo modo convencional. Sinterizou-se pó de YSZ a pressão ambiente e a uma temperatura de 1500°C, e a segunda foi preparada por prensa a quente, com um pistão com pressão de 65 MPa a 1200°C. Tentativas de se misturar pós de YSZ e TZP para se sinterizar por prensa a quente, porém em todas elas a pastilha de zircônia ficou grudada ao molde de alumina e não se conseguiu retirar a amostra sem danificá-la. Vai se denominar **YSZ - HP** a amostra sinterizada por prensagem a quente e **YSZn** a amostra obtida pelo modo convencional.

5.1.1) Micrografias

As micrografias das amostras mostraram resultados dentro do esperado. Por ter sido sinterizada a uma temperatura menor, a amostra YSZ - HP apresentou média de tamanhos de grão menor do que a de YSZn, cerca de uma ordem de grandeza de diferença. Apesar do menor tamanho de grão, a amostra YSZ - HP se mostrou densa, mesmo apresentando poros em maior quantidade do que a YSZn.

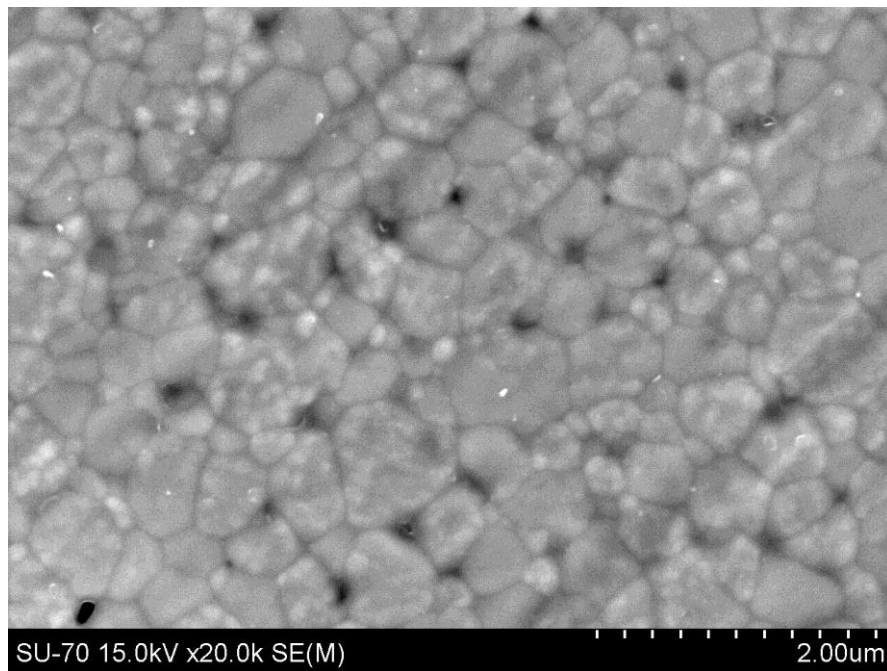


Figura 15: Micrografia da amostra de YSZ - HP

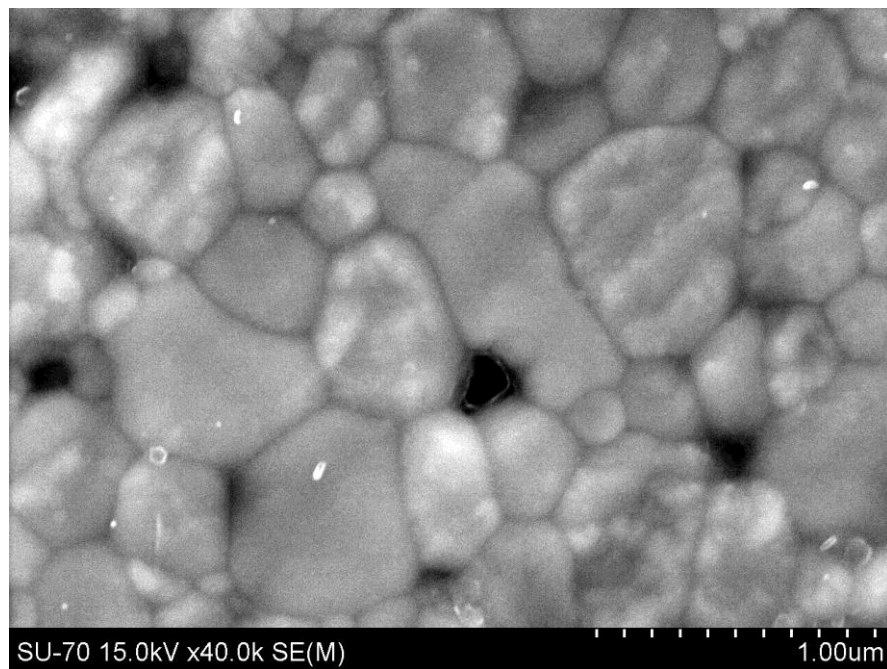


Figura 16: Micrografia da amostra de YSZ - HP

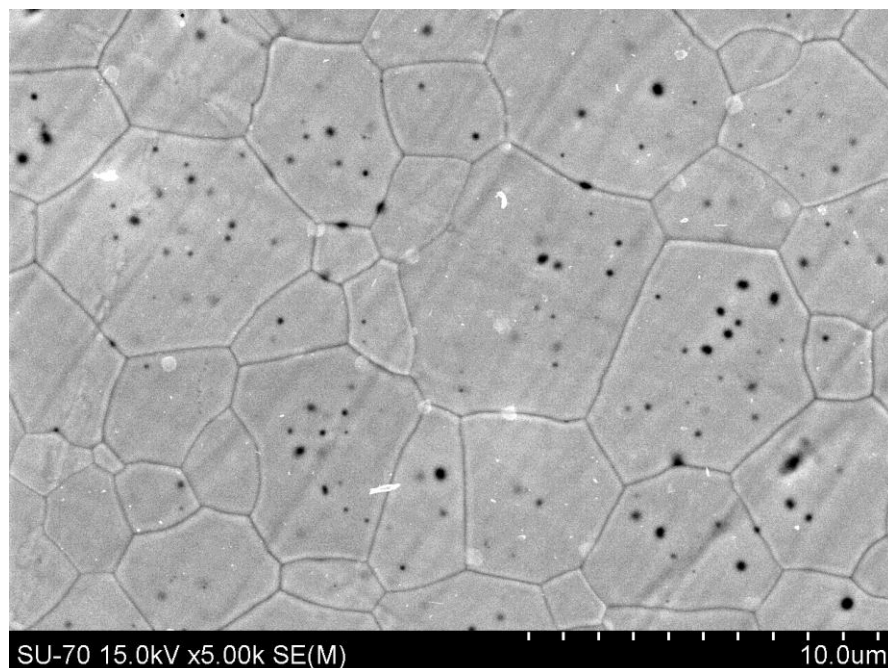


Figura 17: Micrografia da amostra de YSZn

Como pode ser observado pelas figuras 15 a 17, confirma-se que os grãos de YSZ - HP são notadamente menores, dados obtidos pelo uso do programa ImageJ, que é um software de código aberto. Aferiu-se que há quase uma ordem de grandeza de diferença, como visto na tabela 2, e assim a expectativa de se obter grãos menores por conta da diferença de temperatura de sinterização se concretizou.

Tabela 2: Valores dos tamanhos médios de grãos das amostras de YSZ

Amostra	Tamanho médio de grão (μm)
YSZ - HP	0,373
YSZn	2,932

Os valores determinados, vão de encontro aos achados no estudo de Einarsrud *et al*¹⁰⁴. Eles utilizaram 3 formas de sinterização: a convencional sem pressão, à prensagem a quente e a SPS. Nos dois métodos que usam pressão, de 25 a 100 MPa, as temperaturas variaram de 1100°C a 1300°C. O menor tamanho de grão foi o obtido por SPS: 0,21 μm, já com a de prensagem a quente foi de 0,37 μm, a 1250°C, 25 MPa durante 1 hora, e o convencional foi de 12

μm , 1500°C por 12 horas, tamanho maior que obtido neste trabalho devido provavelmente ao maior tempo de sinterização da amostra, sendo 4 horas o tempo utilizado nesta pesquisa.

5.1.2) Medidas elétricas

Conforme citado anteriormente, a caracterização elétrica realizou-se por espectroscopia de impedâncias em ar e em função da temperatura. Como a frequência de relaxação dos diferentes processos de transporte elétrico presentes nos materiais variam com a temperatura, nem sempre é possível caracterizá-los individualmente em toda a gama das temperatura estudadas. Ou seja, nem sempre é possível determinar a contribuição dos grãos e dos contornos de grão separadamente, mas o seu efeito conjunto correspondente à condutividade total do material é mensurável para toda a gama de temperaturas e está representada na figura 18.

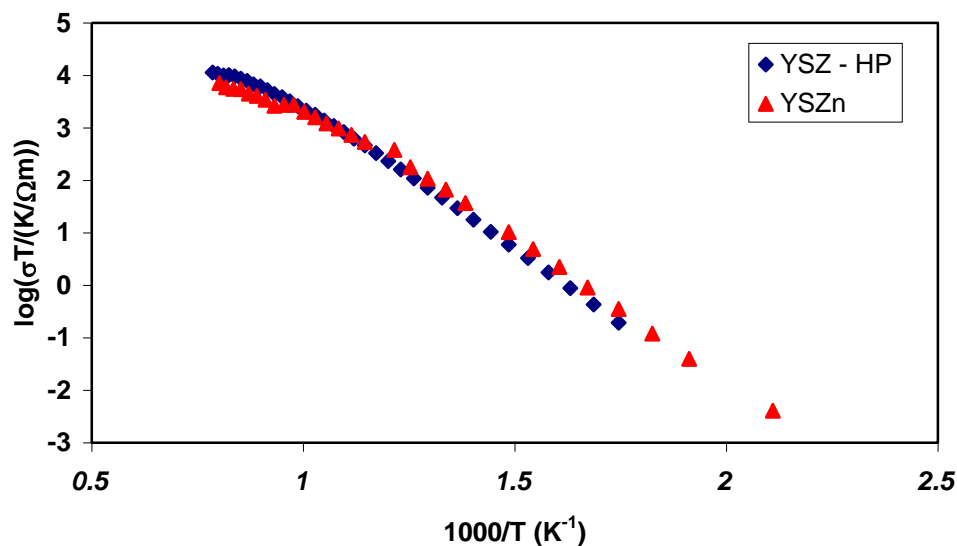


Figura 18: Condutividade total das amostras YSZ

As diferenças na condutividade total das amostras obtidas por prensagem uniaxial e por prensagem a quente não variam significativamente e apresentam valores de condutividade a 1000°C , dentro dos valores normalmente relatados na literatura, ou seja, cerca de $0,08 - 0,10 \text{ S/cm}$ e com energia de ativação de 1 eV . Este primeiro dado evidencia que a prensagem a quente e os seus efeitos microestruturais não melhoram, tampouco pioram as propriedades de transporte da zircônia.

Numa gama de temperaturas intermediárias, os espectros de impedâncias apresentam um comportamento como a ilustrada na figura 19, onde se pode identificar claramente a contribuição do interior dos grãos e dos contornos de grão, como visto nas figuras 20 e 21.

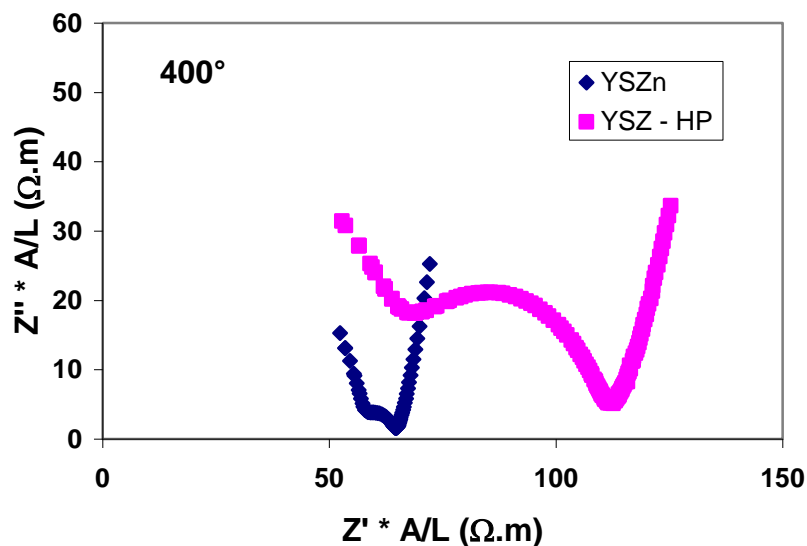


Figura 19: Espectros de impedâncias obtidos das amostras YSZ a 400°C

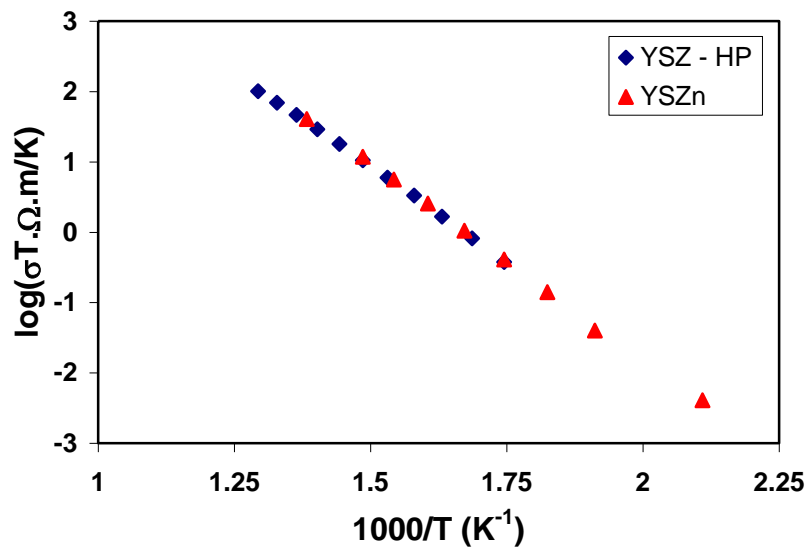


Figura 20: Representação de Arrhenius para a componente de grão das amostras YSZ

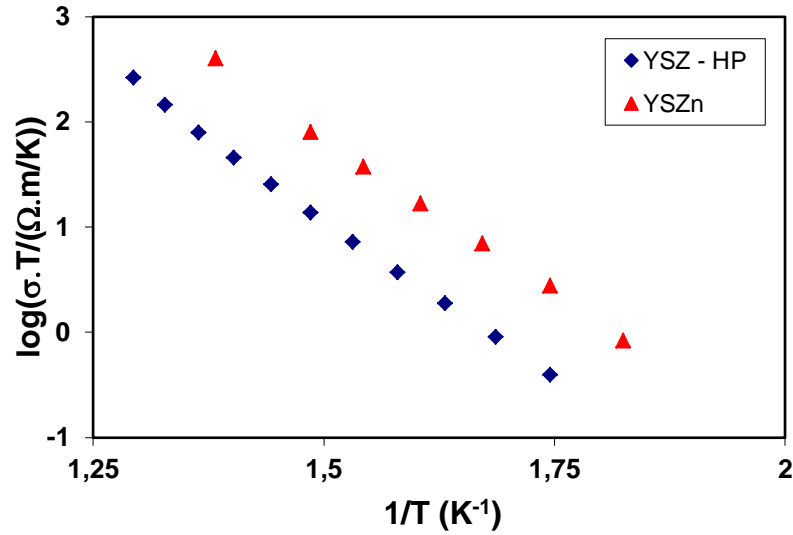


Figura 21: Representação de Arrhenius para a componente de contorno de grão das amostras YSZ

Na figura 19 é evidente que a maior influência do processo de sinterização resulta num aumento da componente de contorno de grão. A redução drástica do tamanho de grão aumenta o número de contornos de grão e conseqüente aumento desta componente na resistência global do material na amostra YSZ - HP.

A componente de grão não é afetada pelo processo de sinterização como pode-se observar pela figura 20, enquanto que o contorno de grão sofre uma influência significativa, como se pode ver pela figura 21. Esta variação de comportamento dos contornos pode ter origem em dois fatores, um de natureza microestrutural, ou seja, a diminuição do tamanho de grão provoca um aumento do número de contornos, e logo um aumento da sua resistência. Por outro lado, não se poderá excluir a hipótese de se terem provocado alterações nos mecanismos de transporte nos contornos de grão. Esta última hipótese não será muito plausível, porque a energia de ativação nas duas amostras é semelhante, cerca de 1,2 eV. No entanto, para avaliar qual destas razões poderá estar por detrás do comportamento dos contornos de grão, recorrer-se-á ao modelo *brick layer*.

Como descrito anteriormente, $R_{gb}d_G A/L = \rho_{gb}\delta_{gb}$ (equação 3.27) e considerando que a espessura δ_{gb} não varia, o termo esquerdo da equação depende exclusivamente da resistividade do contorno de grão, logo, a representação de $\log(R_{gb}d_G A/L)$ versus $1/T$ é independente do

tamanho de grão e depende unicamente do mecanismo de condução, o que pode ser constatadas pela figura 22.

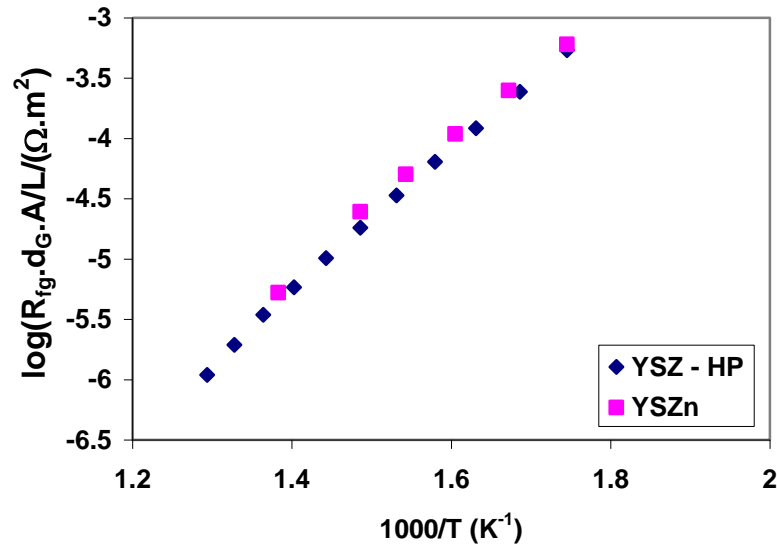


Figura 22: Aplicação do modelo *brick layer* à resistividade dos contornos de grão de YSZ

Ainda pela figura 22 verifica-se a aplicabilidade do *brick layer model* para a zircônia estabilizada e com tamanhos de grão que podem variar em cerca de uma ordem de grandeza. Esta constatação confirma que a natureza da condução dos contornos de grão não é alterada com o método de sinterização, nem com o tamanho de grão aí originado.

No trabalho de Einarsrud *et al*¹⁰⁴ os valores de condutividade do grão das amostras sinterizadas por prensa a quente, SPS e sem pressão tem valores muito parecidos, variando de 0,075 a 0,083 S/cm. Esses valores também são muito parecidos com o que encontrou-se na amostra YSZ – HP. Assim pode-se, mais uma vez, concluir que a diminuição do tamanho de grão nas dimensões de microns para submicrons não altera significativamente as propriedades de condução iônica do grão.

Existem, no entanto, trabalhos que relatam alterações de condutividade com a diminuição do tamanho de grão e justificam-no com base na destabilização da fase cúbica. Em artigo de Cao *et al*¹⁰⁵, os pesquisadores usam o SPS a 4,5 GPa e 1000 °C para sinterizar YSZ a 8% molar e conseguem grãos na faixa de 25 a 50 nm de diâmetro. Ao usar espectroscopia Raman, conseguem identificar além da óbvia estrutura cúbica, a estrutura tetragonal, traços de

monoclínica e algumas áreas que sofreram desordenação estrutural, indicando que ao utilizar pressão para se sinterizar YSZ, pode-se desarranjar toda a estrutura cúbica. Isto poderia ser um revés ao se pensar na condutividade total do grão, porém na escala nanométrica a estrutura tetragonal possui uma das maiores condutividades de contorno de grão¹⁰⁶. Levanta-se a hipótese que por causa da segregação de ítria nos contornos de grão ser maior na estrutura tetragonal, há uma concentração maior de vacâncias de oxigênio, por conseguinte torna os contornos de grão um caminho iônico mais facilitado.

Na maioria dos estudos mencionados o tamanho de grão fica na escala de dezenas de nanômetros, onde os fenômenos citados atuam de forma mais aguda, principalmente na questão da concentração das vacâncias de oxigênio, que ao diminuir o tamanho de grão, aumenta-se a área superficial do grão, ou seja, aumenta-se a área dos contornos de grão e o conseqüente depósito de dopantes. No caso deste trabalho, pelo tamanho dos grãos de YSZ – HP estar na ordem de submícrons, talvez não se verifique estes fenômenos relatos por estes autores.

5.2) O efeito de heterogeneidades nas propriedades elétricas de CGO

A dopagem por terras raras na céria é requisito básico para que este material se torne eletrólito em pilhas de óxido sólido, já que esta cerâmica pura não possui taxa de condutividade iônica suficiente para se utilizar em uma pilha de combustível. Há alguns anos a céria vem sendo estudada, pois na faixa de temperatura intermediária, 500°C a 700°C, possui condutividade iônica maior do que a zircônia. Comumente adiciona-se samária ou gadolínia na céria, dopantes que induzem as maiores taxas de condução iônica por conta de seu raio iônico ser semelhante ao da matriz de cério⁹³.

Tal como outros óxidos condutores iônicos, um dos obstáculos a serem ultrapassados é a baixa condução iônica dos contornos de grão. A resistência apresentada pelo contorno de grão chega a ser de 2 a 3 ordens de grandeza maiores em relação a do grão, já que sua área de condução é inferior e, pelo modelo de cargas espaciais, as vacâncias de oxigênio se acumulam no núcleo do contorno de grão, fator que além de retirar esses defeitos nas camadas adjacentes ao núcleo, aumenta a concentração eletrônica no contorno de grão.

Para contornar esse problema, neste trabalho, tentou-se a via de dopagem heterogênea, onde partindo-se de uma matriz de céria dopada com gadolínia a 10% molar na qual se adicionou pequenas quantidades tanto de céria quanto de gadolínia. Além de se preparar amostras com diferentes dopantes, se variou a temperatura de sinterização de 1400°C a 1500°C.

5.2.1) Micrografias

As micrografias das amostras de CGO são mostradas a seguir.

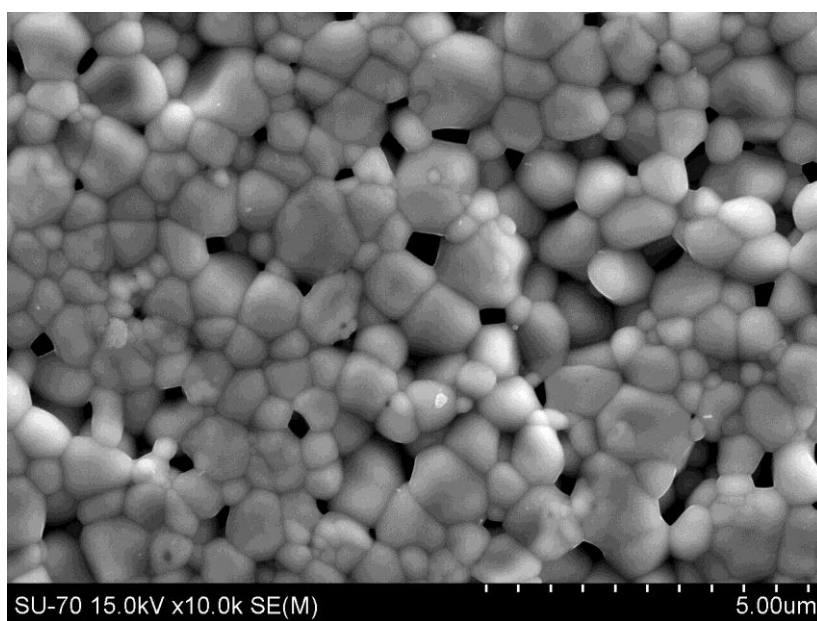


Figura 23: Amostra de CGO sinterizada a 1400°C

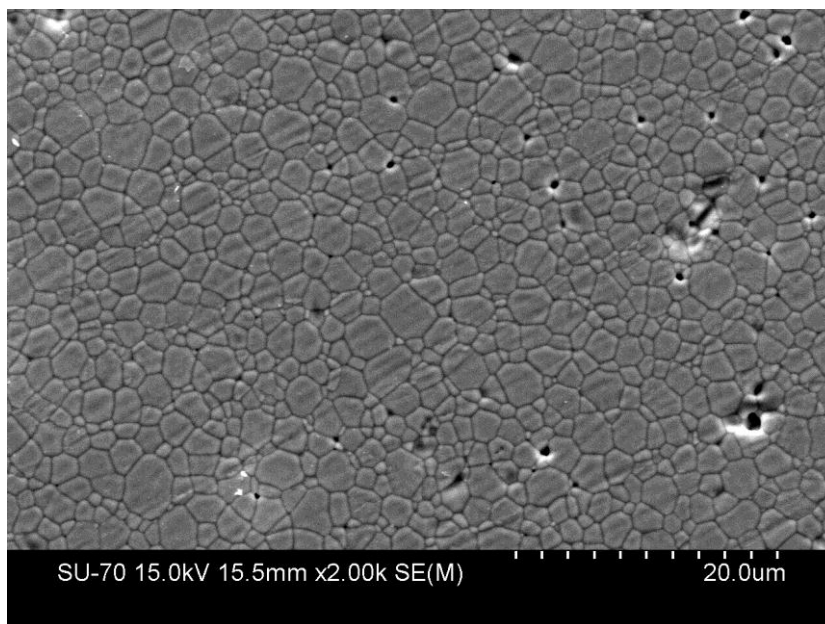


Figura 24: Amostra de CGO sinterizada a 1500°C

Pelas micrografias, figuras 23 e 24, nota-se que a amostra com maior porosidade e menor tamanho médio de grãos é a C14, 0,555 μm ; e a que mostrou-se mais compacta e com maior tamanho médio de grãos, 1,352 μm , é a C15. Nos trabalhos de Jasper *et al*¹⁰⁷ e Mahata *et al*¹⁸ as amostras possuíam valores diferentes ao deste trabalho; no caso das amostras sinterizadas a 1400°C, os tamanhos de grão médios dos trabalhos referidos foram de 1,0 μm e 0,9 μm , muito acima deste trabalho (cerca de 0,5 μm). A amostra sinterizada a 1500°C obteve valores mais próximos aos trabalhos citados: em Mahata *et al* o tamanho médio dos grãos foi de 1,2 μm .

A seguir as micrografias das amostras dopadas com gadolínia são apresentadas nas figuras 25 e 26.

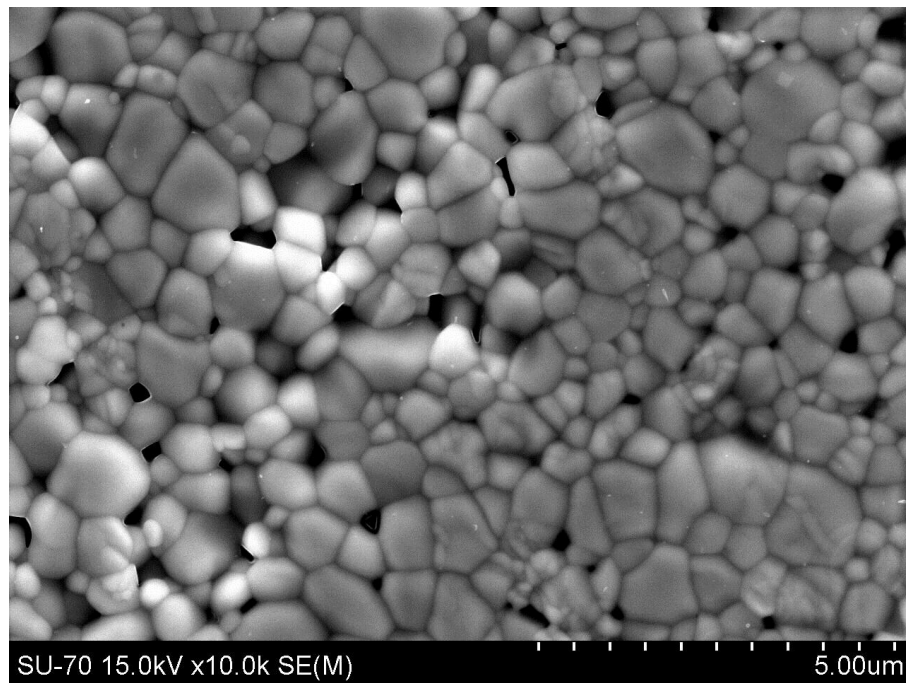


Figura 25: Amostra de CGO dopada com gadolínia sinterizada a 1400°C

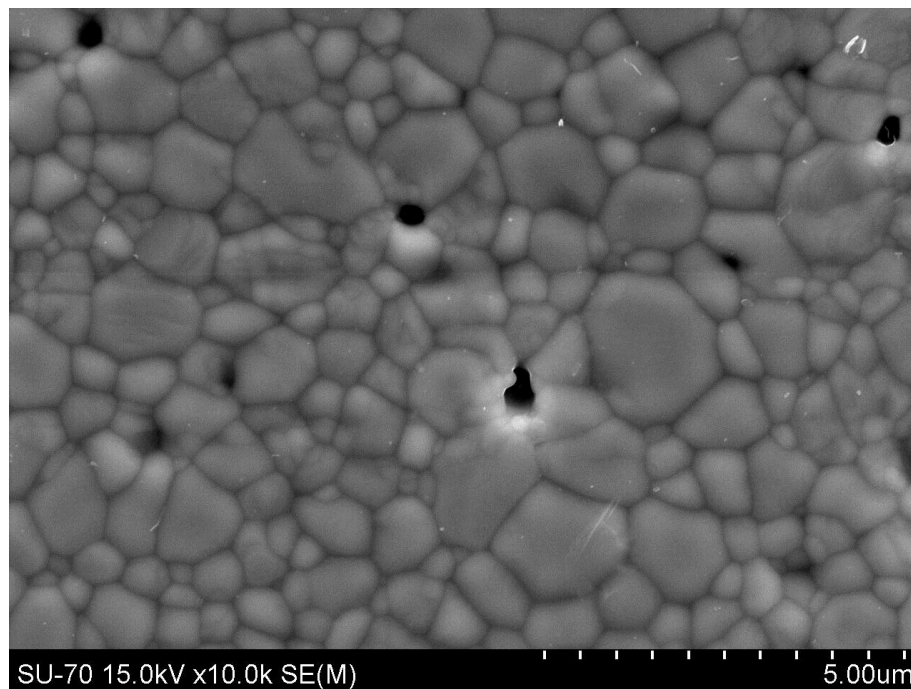


Figura 26: Amostra de CGO dopada com gadolínia sinterizada a 1500°C

Pelas figuras 25 e 26, verifica-se que a amostra Gd14 apresenta menor tamanho médio de grãos, 0,487µm, que a Gd15, 0,677µm. E nota-se muito mais porosidade em Gd14.

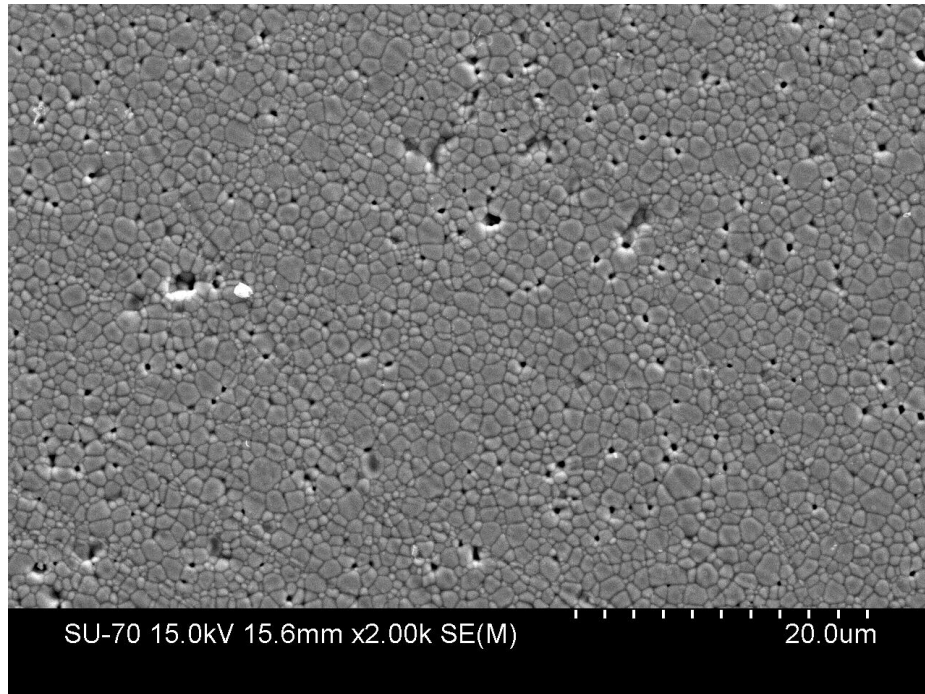


Figura 27: Amostra de CGO dopada com céria sinterizada a 1400°C

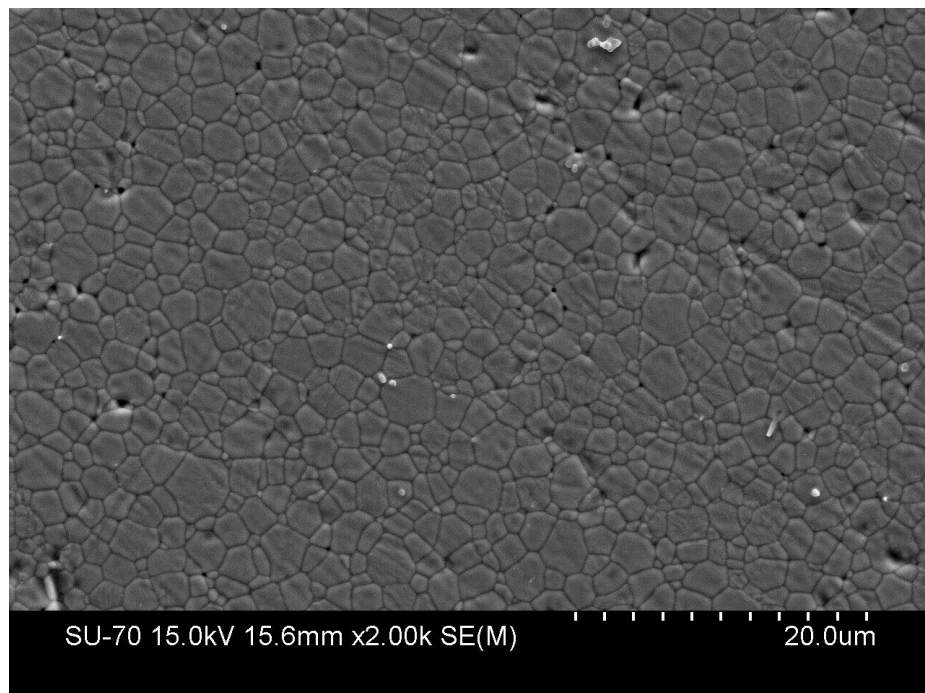


Figura 28: Amostra de CGO dopada com céria sinterizada a 1500°C

Pelas figuras 25 a 28, verificou-se que tal como nas outras amostras, o CGO dopado com céria apresentou o mesmo padrão. Na tabela 3, pode-se verificar que a amostra Ce14 apresenta tamanho médio de grão menor, 0,709 μm , do que Ce15, 1,412 μm . Há de se realçar que dentre as amostras sinterizadas a 1500°C, o C15 aumentou significativamente, quase 150%, em relação a C14, principalmente ao se comparar com Gd15 e Gd14, quase 40% de aumento, mostrando que a gadolínia inibe o crescimento do grão. Este fato é corroborado por Inaba *et al*¹⁰⁸, que em seu trabalho mostra que as amostras de céria dopadas com gadolínia tem um crescimento de grão inferior, cerca de 20%, comparado às amostras com apenas céria, mais de 100%, após sinterização a 1200°C e 8 horas de duração. Os autores acreditam que a segregação da gadolínia para os contornos de grão acarreta diminuição da mobilidade nos seus contornos, já que o gadolínio consegue substituir o cério na rede cristalina e com isso uma vacância é gerada, este elemento que irá dificultar uma nova ordenação do contorno de grão assim inibindo o crescimento do grão.

Tabela 3: Tamanhos médios das amostras de CGO

Amostra	Tamanho médio de grão (μm)
C14	0,555
C15	1,352
Ce14	0,709
Ce15	1,412
Gd14	0,478
Gd15	0,677

5.2.2) Medidas elétricas

Tendo em vista a avaliação do efeito dos desvios estequiométricos provocados pela dopagem, efetuou-se uma caracterização do óxido de base, ou seja, o óxido de céria dopado com 10% de gadolínia, sinterizando amostras a duas temperaturas distintas, a 1400°C (C14) e a 1500°C (C15).

A condutividade das amostras da composição padrão, CGO, sinterizadas a temperaturas citadas está representada na figura 29. Verificando esta figura fica evidente a alteração de declive entre as altas e as baixas temperaturas, o que indica uma alteração do mecanismo de condução predominante nas amostras. Note-se que, num material cerâmico e de acordo com o modelo *brick layer*, a condutividade pode ser analisada através de um circuito equivalente, que é composto por diversos elementos em série, sendo cada elemento representativo de cada aspecto microestrutural. Então, num processo em série, a condutividade será controlada pelo efeito microestrutural dominante, ou seja, pelo que possuir menor condutividade.

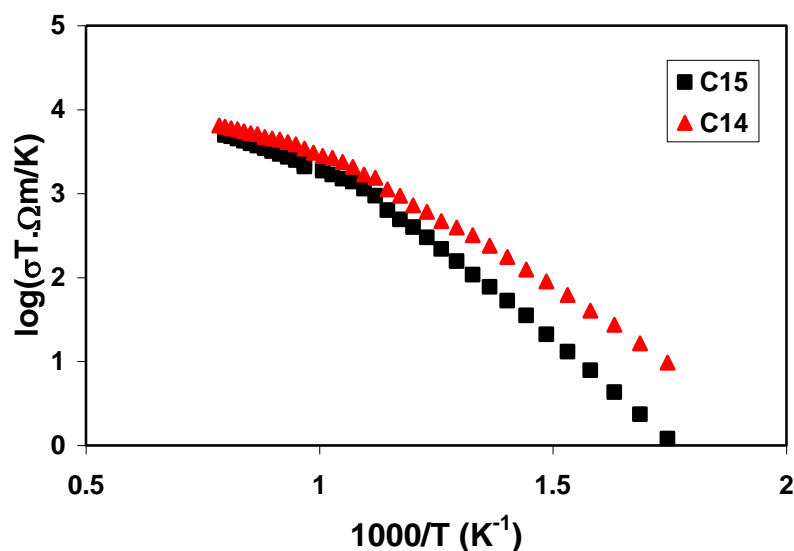


Figura 29: Gráfico da condutividade total de CGO sinterizado a 1400°C e 1500°C

Pela figura 29 verifica-se ainda que a condutividade em baixas temperaturas, da amostra sinterizada a 1400°C, é superior à registrada para a amostra sinterizada a 1500°C. Para as altas temperaturas a condutividade das duas amostras converge para um mesmo valor. Esta

diferença de comportamento a baixas temperaturas deverá ser analisada após a análise dos espectros de impedâncias e da determinação da magnitude das diferentes contribuições microestruturais existentes no material, como se observa nas figuras 30 e 31.

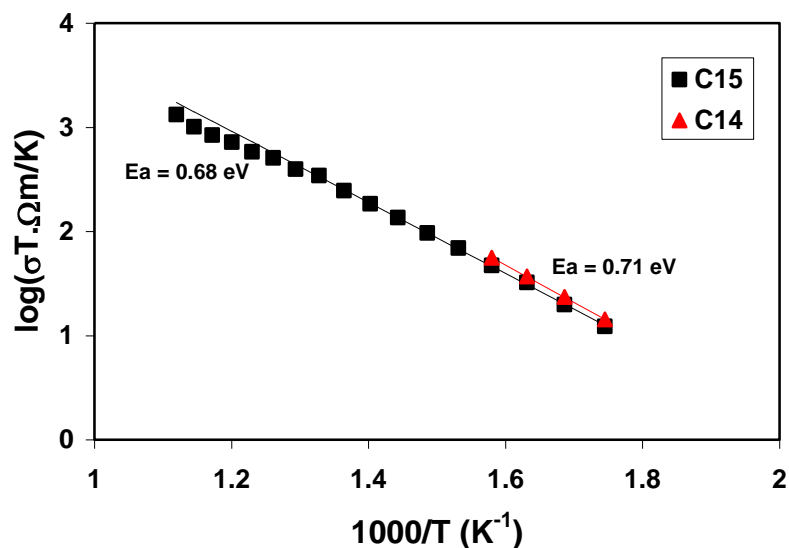


Figura 30: Gráfico da condutividade do interior do grão de CGO sinterizado a 1400°C e 1500°C

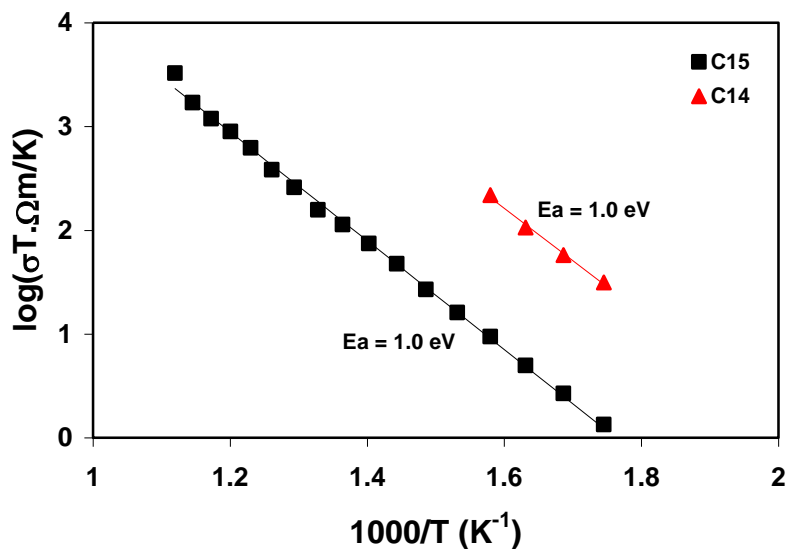


Figura 31: Gráfico da condutividade do contorno de grão de CGO sinterizado a 1400°C e 1500°C

Os espectros de impedâncias obtidos não permitiram a determinação de cada componente microestrutural em toda a gama de temperaturas em análise, mas é suficiente para verificar que o componente granular, visto na figura 30, não é afetado significativamente com a

temperatura de sinterização. No entanto existem diferenças de comportamento dos contornos de grão, nomeadamente no valor obtido para a condutividade. Por outro lado, a energia de ativação calculada para as duas amostras é exatamente igual, o que indica que o mecanismo de condução é idêntico nas duas amostras.

O modelo *brick layer* não justifica esta diferença de comportamento dos contornos de grão. O efeito na verdade seria exatamente o contrário, porque o tamanho de grão aumenta com o aumento de temperatura de sinterização, logo a espessura dos contornos diminui e a resistência dos contornos deveria ser menor e não o é. A diferença de comportamento entre estas amostras se deverá à diferença de concentração ou mobilidade dos transportadores de carga nos contornos de grão. Diferenças de mobilidade normalmente estão relacionadas com diferenças estruturais, fato que não se esperava existir entre estas duas amostras. No entanto, o fato de terem sido sinterizadas a temperaturas diferentes pode, por razões termodinâmicas, ter originado diferentes concentrações de defeitos ao longo do grão. Por exemplo, a incorporação da gadolínia na rede da céria pode ser facilitada com o aumento da temperatura, fazendo com que exista um gradiente de concentração de gadolínia junto aos contornos de grão na amostra sinterizada a temperatura mais baixa, 1400°C, o que provocaria um incremento local da condutividade.

Fica claro que, as diferenças registradas na condutividade total das amostras de CGO, figura 29, se devem exclusivamente à componente intergranular dos contornos de grão. Note-se que a energia de ativação da condutividade dos contornos de grão é significativamente superior à energia de ativação do interior dos grãos, o que justifica a diferença de declives observados no gráfico de Arrhenius.

5.2.3) Efeito da incorporação de excesso de Ce

A incorporação de excesso de Ce na estrutura do CGO irá diminuir a concentração de gadolínia, caso esse excesso seja solubilizado na estrutura ou precipitará nos contornos de grão como uma segunda fase. Esta última hipótese não foi observada na análise microestrutural realizada por MEV. No entanto não se pode excluir totalmente essa possibilidade. A eventual diminuição da concentração de gadolínia poderia originar um decréscimo de condutividade, pois é este dopante que promove a criação de lacunas de oxigênio.

Pela observação da figura 32, é evidente a diminuição da condutividade total provocada pela adição de excesso de Ce. A 1400°C também se observa uma variação da energia de ativação, o que sugere que o mecanismo que controla a condutividade tenha sofrido alterações. A interpretação destes resultados obriga a determinação da contribuição de cada componente da condutividade.

Tal como na figura 29, a diferença na temperatura de sinterização para as amostras dopadas com CeO₂, fica claramente visível no gráfico na condutividade total, figura 32 . Sendo que a sinterizada na menor temperatura, 1400°C, também é superior ao observado a 1500°C. Os valores de energia de ativação, também indiciam que o controle da condutividade é feito pelos contornos de grão resistivos. No entanto, a diferença de condutividade obtida para as duas temperaturas em estudo, é agora muito mais significativa do que para a composição não dopada. Na figura 33 é evidente uma diferença superior a uma ordem de grandeza relativa aos resultados obtidos a 1400 e 1500°C.

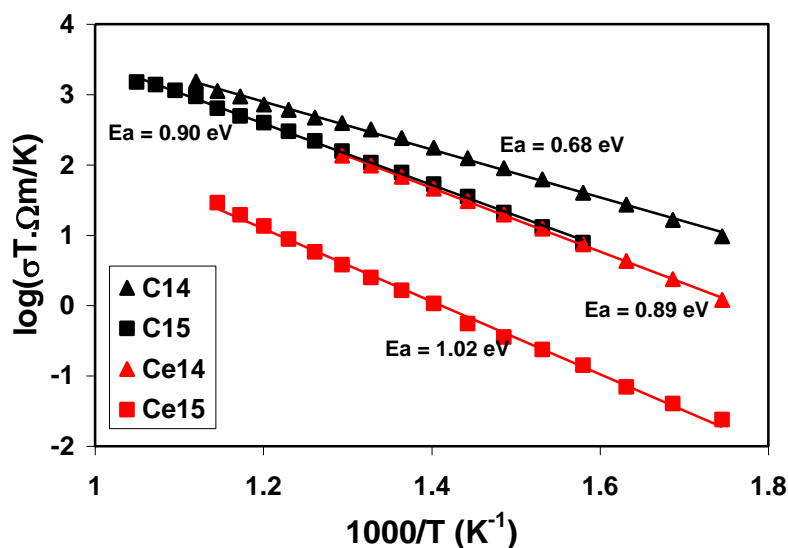


Figura 32: Gráfico da condutividade total de CGO não dopado e dopado com 9% wt CeO₂ sinterizados a 1400°C e 1500°C

A análise dos espectros de impedâncias permitiu separar as diferentes contribuições microestruturais, representadas na figura 33 e 34, respectivamente, a componente do interior do grão e a componente de contorno de grão.

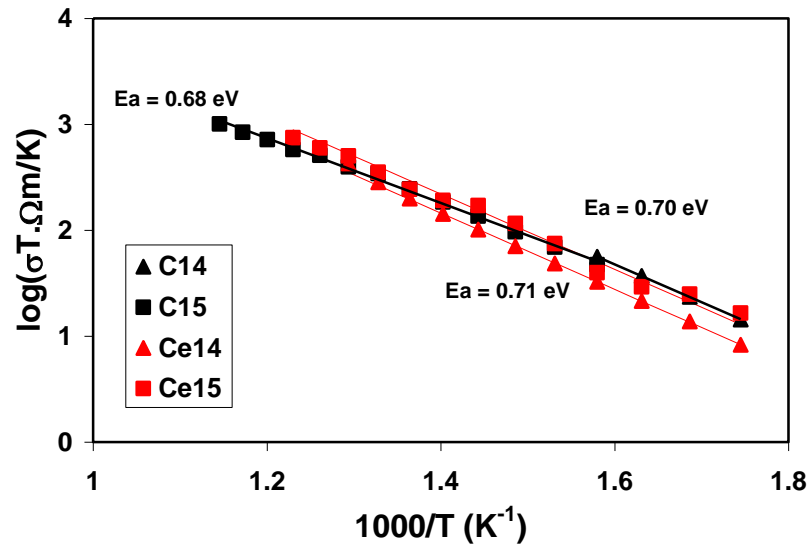


Figura 33: Gráfico da condutividade do interior dos grãos do CGO não dopado e com 9%wt CeO₂ sinterizados a 1400°C e 1500°C

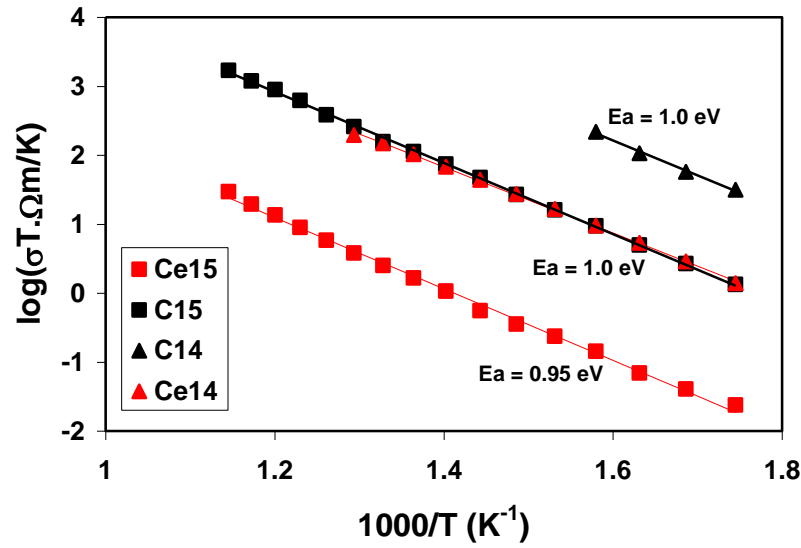


Figura 34: Gráfico da condutividade dos contornos de grão para o CGO não dopado e dopado com 9%wt CeO₂ sinterizados a 1400°C e 1500°C

A componente do interior de grão, figura 33, não sofre alterações significativas com a adição de excesso de Ce, nem com a temperatura de sinterização. As pequenas diferenças registradas podem ser resultado também de uma pequena diferença na densificação provocada pela diferença de temperatura de sinterização. A energia de ativação para a condutividade

granular da amostra dopada com CeO_2 é semelhante à observada para a composição não dopada, pelo que se deduz não existirem alterações aos mecanismos de condução no material.

A diferença de condutividades provocada pela adição de CeO_2 deve-se à alterações significativas da condutividade dos contornos de grão, figura 34. O efeito da dopagem faz-se sentir essencialmente nos contornos de grão, o que confirma a possibilidade deste excesso se localizar preferencialmente junto aos contornos de grão. O efeito da temperatura de sinterização sobre a amostra dopada, também confirma o comportamento da amostra não dopada, sendo que a amostra sinterizada a 1400°C possui uma condutividade superior à amostra sinterizada a 1500°C . O excesso de CeO_2 origina, relativamente à amostra não dopada, um maior efeito da temperatura de sinterização na condutividade dos contornos de grão. A razão apontada anteriormente, nomeadamente a dificuldade de difusão de Gd para o interior dos grãos, poderá também estar por trás deste comportamento, originando razões Ce:Gd diferentes junto dos contornos de grão. A eventual presença de segundas fases de CeO_2 , e apesar de não ter sido observada por MEV, esta hipótese não é excluída, pode promover a “limpeza” dos contornos de grão, como também foi observado por Lewis *et al*¹⁰⁹.

As energias de ativação encontradas, por volta de 0,7 eV para o interior dos grãos e cerca de 1,0 eV para os contornos de grão, permite concluir que a condutividade total, figura 32, destas amostras é controlada pelos contornos de grão resistivos, exceto para a amostra não dopada e sinterizada a 1400°C , que aparente ser controlada pela condutividade intragranular. A baixa difusividade da Gd para o interior dos grãos poderá justificar uma maior concentração deste elemento junto dos contornos de grão quando sinterizada a baixas temperaturas, e fazer com que as lacunas de oxigênio se encontrem aí em grande concentração, e provocar um aumento local da condutividade iônica.

5.2.4) Efeito da incorporação de excesso de Gd

Em contraposição com o excesso de Ce, realizaram-se ensaios com amostras com excesso de gadolínio. Este excesso de Gd poderá originar segundas fases presentes nos contornos de grão ou poderá ser absorvido pela estrutura do CGO. O aumento da concentração de Gd poderia aumentar a condutividade iônica dos materiais por favorecer a formação de lacunas de

oxigênio, no entanto os 10% de Gd presentes na composição base, constituem o máximo de condutividade do sistema $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$, porque para valores superiores de Gd começa a surgir interação entre defeitos e a ação da dopagem torna-se prejudicial.

A incorporação do excesso de Gd não provoca alterações significativas na condutividade total, figura 35, relativa ao comportamento da amostra não dopada, principalmente ao observado na amostra sinterizada a 1400°C .

O efeito da temperatura de sinterização, nas amostras com excesso de Gd na rede do CGO é inexpressivo na condutividade total das amostras, como está representado graficamente na figura 35.

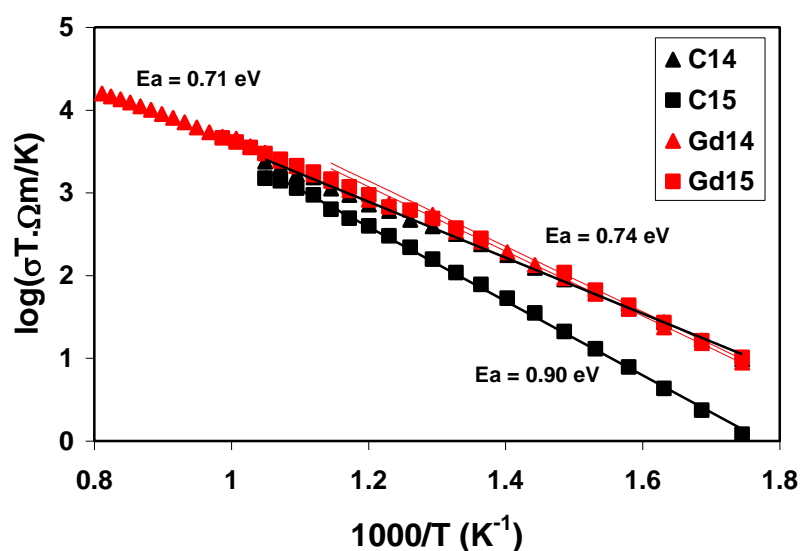


Figura 35: Gráfico da condutividade total para o CGO não dopado e com 2% wt Gd_2O_3 sinterizados a 1400°C e 1500°C

Para aferir se este comportamento se confirma ao nível das componentes granulares e intergranulares, é necessário como anteriormente proceder à deconvolução dos espectros de impedâncias e, extrair as respectivas contribuições para a condutividade geral.

As figuras 36 e 37 confirmam que as amostras dopadas com excesso de Gd_2O_3 não são sensíveis à variação da temperatura de sinterização. Tanto a componente de grão como a componente intergranular não são afetadas significativamente pela temperatura de sinterização.

As energias de ativação calculadas também não diferem significativamente das determinadas para a composição não dopada, o que sugere não ocorrer qualquer alteração ao mecanismo de condução.

A análise microestrutural revelou que a presença de excesso de Gd_2O_3 inibe o crescimento de grão. Note-se que o tamanho de grão da composição não dopada e da composição dopada com Ce mais que duplica com o aumento de temperatura de sinterização de $1400^\circ C$ para $1500^\circ C$, enquanto que na composição com excesso de Gd, este aumento de tamanho de grão é de apenas 40%. Esta inibição do crescimento de grão faz com que a microestrutura da amostra sinterizada a $1500^\circ C$, seja semelhante à obtida a $1400^\circ C$ e à amostra não dopada sinterizada a esta mesma temperatura. Esta semelhança microestrutural faz com que as propriedades elétricas destas três amostras sejam também semelhantes.

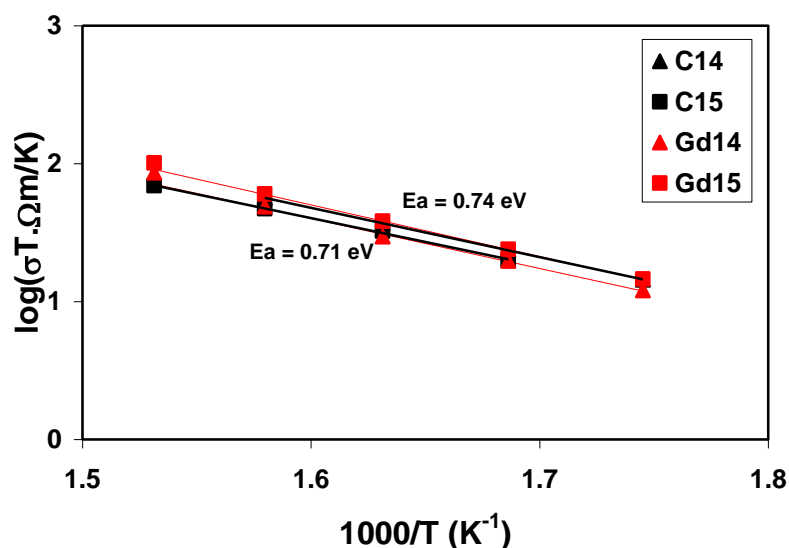


Figura 36: Gráfico da componente granular da condutividade para o CGO não dopado e com 2% wt Gd_2O_3 sinterizados a $1400^\circ C$ e $1500^\circ C$

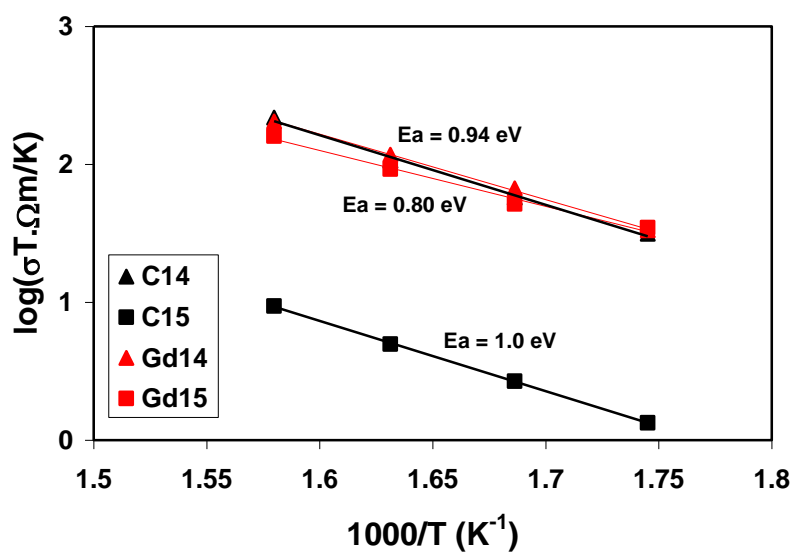


Figura 37: Gráfico da componente intergranular da condutividade para o CGO não dopado e dopado com 2% wt Gd_2O_3 sinterizados a 1400°C e 1500°C

6) Conclusão

A confecção de amostras para estudo de materiais para eletrólito sólido de pilhas a combustível de óxido sólido foi bem sucedida. Quanto à zircônia dopada com ítria, a via de sinterização por prensagem a quente se mostrou eficaz: produziu-se amostra com densidade semelhante à de referência e condutividade total muito próxima, apesar de possuir tamanho médio de grãos menores que a referência, e por utilizar pressão no momento de sinterização, pode-se diminuir a temperatura de 1500°C para 1200°C. No estudo da céria dopada com gadolínia, o comportamento elétrico do CGO não dopado, sugere que com o aumento da temperatura de sinterização se passe de um regime controlado pela resistividade do interior dos grãos para um controle pelos contornos de grão, e houve indícios que a adição heterogênea do óxido de gadolínio inibiu o crescimento de grão.

Ao sinterizar YSZ por prensagem a quente obteve-se um material que possui propriedades elétricas muito próximas à amostra cuja sinterização foi executada de maneira convencional, sendo que sua condutividade intragranular é semelhante à amostra sinterizada de modo convencional. Porém a condutividade intergranular é diminuída por conta do menor tamanho de grãos, que promove um maior número de contornos de grão por unidade de comprimento e conseqüentemente provoca um aumento da resistência da componente resistiva dos contornos de grão. Com a utilização do modelo *brick layer*, pode-se averiguar que a natureza da condutividade dos contornos de grão é a mesma, tanto para as amostras com tamanhos de grão nanométricos como micrométricos, não havendo mudanças por conta da diferença de mais de uma ordem de grandeza nos tamanhos médios dos grãos.

Diminuiu-se a energia necessária para a sinterização do YSZ ao se decrescer em 300°C e em conseqüência dessa menor temperatura, os grãos cresceram na casa de centenas de nanômetros. Esta diferença no tamanho de grão, cerca de 0,4 µm para YSZ – HP e quase 3 µm para YSZn, pode porventura ser benéfico às propriedades mecânicas do YSZ – HP, já que com grão menores a cerâmica se torna menos frágil. E justamente uma das necessidades das SOFCs é obter um eletrólito que seja o menos espesso possível, uma vez que tenta-se evitar os efeitos resistivos deste elemento da pilha. A espessura de um eletrólito é cerca de 10 µm a 40 µm utilizando YSZ onde a sustentação da pilha a combustível é no cátodo ou no ânodo^{110,111}, e não torna-se mais fina por complicações no momento da montagem da pilha, sendo que uma delas é a

questão da fragilidade do eletrólito. Assim se melhoradas as propriedades mecânicas, as pilhas poderão contar com eletrólitos mais finos e com isso uma menor resistência iônica, conseqüentemente uma pilha mais compacta e eficiente.

No estudo da céria dopada com gadolína, houve diferenças na condutividade total das amostras e assim algumas proposições puderam ser tomadas a partir desta constatação: como a de esta diferença pode não ser creditada pelo aparecimento de segundas fases, já que nas micrografias mostradas não pode-se detectar tal fato. Em relação à condutividade do interior dos grãos, não houve alterações significativas sinterizando-se a temperaturas diversas ou dopando-se com céria ou gadolína, ou seja, em todas as amostras a condutividade iônica do interior dos grãos não é afetada pelas variáveis temperatura e composição. Assim a condução nos contornos parece ser a chave das alterações da condutividade total das amostras, fato este que ficou visível nos gráficos mostrados.

Para as amostras não dopadas de CGO, o comportamento elétrico sugere que com o aumento da temperatura de sinterização se passe de um regime controlado pela resistividade do interior dos grãos para um controle pelos contornos de grão, visto que com o aumento de temperatura a resistência dos contornos aumentou. Este dado é um contra-senso em relação ao modelo *brick layer*, já que ao se aumentar a temperatura de sinterização, aumenta-se o tamanho médio dos grãos e diminui-se os contornos de grão, este último fator desencadearia uma menor resistência dos contornos, fato que não ocorre. A elucubração possível é a alteração da razão entre Ce:Gd junto aos contornos de grão, que dada essa mudança por conta da menor difusividade da gadolína na rede da céria, se depositará nos contornos e assim aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio, conseqüentemente a condutividade local.

Nas amostras com dopagem de céria ou gadolína não houve detecção de segundas fases, mesmo levando em consideração o desvio da estequiometria nos contornos de grão. A amostra dopada com céria apresentou comportamento elétrico inferior à amostra padrão, já que a dopagem propiciou alteração na razão Ce:Gd, com diminuição de Gd e com isso, uma também diminuição das lacunas de oxigênio, responsáveis pela condução elétrica. A amostra dopada com gadolína apresentou uma inibição do tamanho de grão, e tanto a amostra sinterizada a 1400°C quanto à 1500°C, obtiveram tamanhos de grão semelhantes à amostra de CGO sinterizada a 1400°C sem dopantes, fazendo com que as propriedades elétricas sejam semelhantes, como visto nos gráficos de comparação.

7) Referências

1. JEON, Sanghun. Interfacial properties of a hetero-structure YSZ/p-(1 0 0)Si prepared by magnetron sputtering. **Vacuum**, Amsterdam, Netherlands. v. 65, p. 19–25, 2002.
2. LIMA, R.S.; MARPLE, B.R. Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdam, Netherlands. v. 485, p. 182–193, 2008.
3. YE, Yinping *et al.* Microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite ceramics. **Ceramics International**, Amsterdam, Netherlands. v. 34, p. 1797–1803, 2008.
4. HUANG, H. *et al.* Characteristics of Oxygen Reduction on Nanocrystalline YSZ. **Journal of The Electrochemical Society**, Stanford, USA. v. 156(3), p. B392–B396, January 2009.
5. KWON, Oh Hyun; CHOI, Gyeong Man. Electrical conductivity of thick film YSZ. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 177, p. 3057–3062, July 2006.
6. ELSHOF, J.E. ten *et al.* The electrical behaviour of platinum impregnated porous YSZ. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 146, p. 123–132, 2002.
7. VIAZZI, Céline *et al.* Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol–gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, Netherlands. v. 452, p. 377–383, 2008.
8. TEIXEIRA, E. C. *et al.* Dynamic fatigue and strength characterization of three ceramic materials. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, New York, USA. v. 18, p. 1219–1224, February 2007.
9. HUI, (Rob) Shiqiang *et al.* A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, Netherlands. v. 172, p. 493–502, July 2007.
10. MAFFEI, N.; KURIAKOSE, A.K. Solid oxide fuel cells of ceria doped with gadolinium and praseodymium. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 107, p. 67–71, October 1997.
11. ZHANG, T.S. *et al.* Aging behavior and ionic conductivity of ceria-based ceramics: a comparative study. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 170, p. 209–217, March 2004.
12. KHARTON, V. V. *et al.* Ceria-based materials for solid oxide fuel cells. **Journal of Material Science**, Amsterdam, Netherlands. v. 36, p. 1105 – 1117, 2001.

13. QI, Xiwang; LIN, Y. S. Electric conductivity and oxygen permeability of modified cerium oxides. **Journal of materials science**, Amsterdam, Netherlands. v. 38, 1073-1079, 2003.
14. RUPP, Jennifer L.M.; GAUCKLER, Ludwig J. Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 177, p. 2513–2518, July 2006.
15. JO, Seung Hwan; MURALIDHARAN, P.; KIM, Do Kyung. Electrical characterization of dense and porous nanocrystalline Gd-doped ceria electrolytes. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 178, p. 1990–1997, 2008.
16. SEAL, Sudipta. *et al.* Effect of submicron grains on ionic conductivity of nanocrystalline doped ceria. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, USA. v. 10, p. 6495–6503, 2010.
17. EGUCHI, K. *et al.* Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 52, p. 165-172, 1992.
18. MAHATA, T. *et al.* Influence of grain size on the bulk and grain boundary ion conduction behavior in gadolinia-doped ceria. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 181, p. 262–267, December 2009.
19. TULLER, Harry L. Heterogeneously doped nanocrystalline ceria films by grain boundary diffusion: Impact on transport properties. **Journal of Electroceramics**, New York, USA. v. 22, p. 405-415, March 2008.
20. LEE, Jong-Heun. Highly resistive intergranular phases in solid electrolytes: an overview. **Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly**, New York, USA. v. 140, p. 1081-1094, February 2009.
21. CHRISTIE, G.M.; BERKEL, F.P.F van. Microstructure: Ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 83, p. 17-27, 1996.
22. SU, Wenhui *et al.* Preparation and properties of rare earth co-doped $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.9}$ electrolyte materials for SOFC. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, Netherlands. v. 424, p. 315–321, January 2006.
23. U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **International Energy Outlook 2010**. Washington DC, USA, July 2010.
24. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key world energy statistics 2010**. Paris, France, 2010.

25. WORLD ENERGY COUNCIL. **2004 - Survey of energy resources**. Oxford, UK. 2004.
26. UNITED NATIONS. **The prospects for world urbanization and rural population growth**. New York, USA, 2001.
27. CRONSHAW, Ian. Overview of trends in world gas developing and use. In: International Symposium on Natural Gas and Sustainable Development, 2006, Doha, Qatar. Paris: **IEA**, February 2006.
28. Word Energy Council. **Pursuing sustainability: 2010 Assessment of country energy and climate policies**. London, UK. 2010.
29. UNITED NATIONS – CAPITAL MASTER PLAN. **Sustainable Design Initiatives**. New York, USA. July 2009.
30. MARECHAL, François; FAVRAT, Daniel; JOCHEM, Eberhard. Energy in the perspective of the sustainable development: The 2000W society challenge. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, Netherlands. v.44, p. 245–262, April 2005.
31. UNECE. **Protocol on strategic environmental assessment to the convention on the environment impact assessment in a transboundary context**. Kyiv, Ukraine, 2003.
32. LARSEN, John. Emissions reductions under pollution reduction proposals in the 111th U.S. Congress. **World Resources Institute**, Washington DC, USA, June 2010.
33. MOREIRA, Helena Margarido; GIOMETTI e Analúcia Bueno dos Reis. Protocolo de Quioto e as possibilidades de inserção do Brasil no Mecanismo de Desenvolvimento Limpo por meio de projetos em energia limpa. **Contexto Internacional**, Rio de Janeiro. v. 30, nº 1, p. 11-47, January 2008.
34. COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. **An energy policy for Europe**. Brussels, February 2007.
35. Finding a way out of the crisis with renewable energy. **Regierung Online**, Berlim, March, 24, 2009. Disponível em <http://www.bundesregierung.de/Content/EN/Artikel/2009/03/2009-03-24-ersol-arnstadt__en,layoutVariant=Druckansicht.html>. Acesso em: 01 Novembro, 2010.
36. MINISTÉRIO DA ECONOMIA E DA INOVAÇÃO DE PORTUGAL. Medida solar térmico. Lisbon, Portugal. August 2009.
37. TOYOTA. **Toyota Fuel Cell Technology**. Aichi, Japan. July, 2008.

38. SØRENSEN, Bent. On the road performance simulation of hydrogen and hybrid cars. **International Journal of Hydrogen Energy**, Amsterdam, Netherlands. v. 32, p. 683 – 686, 2007.
39. ROMM, Joseph. The car and fuel of the future. **Energy Police**, Amsterdam, Netherlands. v. 34, p. 2609-2614, 2006.
40. FRENETTE, Greg; FORTHOFFER, Daniel. Economic & commercial viability of hydrogen fuel cell vehicles from an automotive manufacturer perspective. **International journal of hydrogen energy**, Amsterdam, Netherlands. v. 34, p. 3578-3588, April 2009.
41. KLASS, Donald L. A critical assessment of renewable energy usage in the USA. **Energy Policy**, Amsterdam, Netherlands. v. 31, p. 353–367, 2003.
42. KAYGUSUZ, Selçuk B. K.; SARI, Ahmet. Renewable energy for a clean and sustainable future. **Energy Sources**, London, UK. v. 26, p. 1119-1129, June 2003.
43. GERIN, Patrick A.; VLIEGEN, François; JOSSART, Jean-Marc. Energy and CO2 balance of maize and grass as energy crops for anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, Amsterdam, Netherlands. v. 99, p. 2620–2627, 2008.
44. GROSSMAN, WOLF D.; GROSSMAN, IRIS; STEININGER, KARL. Indicators to determine winning renewable energy technologies with an application to Photovoltaics. **Environmental Science & Technology**, Washington DC, US. v. 44, p.4849-4855, May 2010.
45. DEMIRBAS, Ayhan; -DEMIRBAS, Ayse Sahin; DEMIRBAS, A. Hilal. Global Energy Sources, Energy Usage, and Future Developments. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, London, UK. v. 26:3, p. 191-204, 2004.
46. INIYAN, S.; SUMATHY, K. An optimal renewable energy model for various end-uses. **Energy**, Amsterdam, Netherlands. v. 25, p. 563–575, 2000.
47. PESSOA, ADALBERTO-JR *et al.* Perspectives on bioenergy and biotechnology in Brazil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, New York, USA. Vol. 121–124,p. 59-70, 2005.
48. MASIERO, Gilmar; LOPES, Heloísa. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia. **Revista Brasileira de Política Internacional**. v. 51, p. 60-79, February 2008.
49. ZANIN, Gisella M. *et al.* Brazilian Bioethanol Program. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, New York, USA. v. 00, p. 84–86, 2000.

50. KORDE, U.A. Efficient primary energy conversion in irregular waves. **Ocean Engineering**, Amsterdam, Netherlands. v. 26, p. 625–651, December 1997.
51. SETOGUCHI, T. *et al.* A modified Wells turbine for wave energy conversion. **Renewable Energy**, Amsterdam, Netherlands. v. 28, p. 79–91, December 2003.
52. SCHENK, NIELS J. *et al.* Wind energy, electricity, and hydrogen in the Netherlands. **Energy**, Amsterdam, Netherlands. v. 32, 1960-1971, 2007.
53. BLANCO, Claudio J.C.; SECRETAN, Yves; MESQUITA, André L. Amarante. Decision support system for micro-hydro power plants in the Amazon region under a sustainable development perspective. **Energy for Sustainable Development**, Amsterdam, Netherlands. v. 3, p. 25-33, September 2008.
54. FAIMAN, D.; RAVIV, D.; ROSENSTREICH, R. Using solar energy to arrest the increasing rate of fossil-fuel consumption: The southwestern states of the USA as case studies. **Energy Police**, Amsterdam, Netherlands. v. 35, p. 567-576, 2007.
55. KING, Joseph M.; O'DAY, Michael J. Applying fuel cell experience to sustainable power products. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, Netherlands. v. 86, p.16–22, 2000.
56. LIPMAN, Timothy E.; EDWARDS, Jennifer L.; KAMMEN, Daniel M. Fuel cell system economics: comparing the costs of generating power with stationary and motor vehicle PEM fuel cell systems. **Energy Policy**, Amsterdam, Netherlands. v. 32, p. 101–125, 2004.
57. TANAKA, Hirohisa *et al.* Study of anode catalysts and fuel concentration on direct hydrazine alkaline anion-exchange membrane fuel cells. **Journal of The Electrochemical Society**, New Jersey, USA. v. 156 (4), p. B509-B512, February 2009.
58. FAROOQUE, M.; MARU, H.C. Carbonate fuel cells: Milliwatts to megawatts. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, Netherlands. v. 160, p. 827–834, June 2006.
59. ELLIS, Michael W.; SPAKOVSKY, Michael R. Von; NELSON, Douglas J. Fuel Cell Systems: Efficient, Flexible Energy Conversion for the 21st Century. **Proceedings of the IEEE**, Piscataway, USA. v. 89, p. 1808-1818, December 2001.
60. AKI, Hirohisa Aki *et al.* Penetration of residential fuel cells and CO₂ mitigation—case studies in Japan by multi-objective models. **International Journal of Hydrogen Energy**, Amsterdam, Netherlands. v. 30, p. 943 – 952, February 2005.
61. FOLKESSON, Anders *et al.* Real life testing of a Hybrid PEM Fuel Cell Bus. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, Netherlands. v. 118, p. 349–357, 2003.

62. COSTA-NUNES, O.; VOHS, J. M.; GORTE, R. J. A Study of Direct-Conversion SOFC with n-Butane at Higher Fuel Utilization. **Journal of The Electrochemical Society**, New Jersey, USA. v. 150, p. 858-863, January 2003.
63. HOU, Yongping; ZHUANG, Mingxi; WAN, Gang. The analysis for the efficiency properties of the fuel cell engine. **Renewable Energy**, Amsterdam, Netherlands. v. 32, p. 1175–1186, 2007.
64. Franco, E. G. **Células a Combustível**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2005. p.26-36.
65. Kordesch, K.; Simader, G. **Fuel Cells and their applications**. Weinheim: VCH, 1996. chap. 1.
66. Hoogers, G. **Fuel Cell Technology Handbook**. CRC Press, 2000. Section I.
67. LINARDI, Marcelo. **Introdução a ciência e tecnologia de células a combustível**. IPEN, São Paulo, Brazil. 2008.
68. ASSAF, Elisabete M. *et al.* Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ γ -Al₂O₃. **Química Nova**, São Paulo, Brazil. v. 30, No. 2, p. 339-345, 2007.
69. Li, X. **Principles of Fuel Cells**. New York: T&F Group, 2006. chap. 9.
70. YANG, Tao; LI, Fan; XIA, Dingguo. Au@BICUVOX10 composite cathode for novel structure low-temperature solid-oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, Netherlands. v. 195, p. 2514–2519, January 2010.
71. TOMOV, R.I. *et al.* Direct ceramic inkjet printing of yttria-stabilized zirconia electrolyte layers for anode-supported solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, Netherlands. v. 195, p. 7160–7167, 2010.
72. HYUN, Sang Hoon *et al.* Fabrication and characterization of anode-supported electrolyte thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, Netherlands. v. 139, p. 67–72, 2005.
73. YU, Ji Haeng *et al.* Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni–YSZ cermet for SOFC anode. *Journal of Power Sources*, Amsterdam, Netherlands. v. 163, p. 926–932, 2007.
74. TIETZ, Frank; MAI, Andreas; STÖVER, Detlev. From powder properties to fuel cell performance – A holistic approach for SOFC cathode development. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 179, p. 1509–1515, 2008.

75. MENZLER, Norbert H. *et al.* Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science*, New York. v. 45, p. 3109-3135, February, 2010.
76. WEBER, André; IVERS-TIFFÉE, Ellen. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, Netherlands. v. 127, p. 273–283, 2004.
77. ANDÚJAR, J.M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, Netherlands. v. 13, p. 2309–2322, March 2009.
78. FERGUS, Jeffrey W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, Netherlands. v. 162, p. 30–40, July 2006.
79. KHOR, K.A. *et al.* Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdam, Netherlands. v.335, p. 246–252, 2002.
80. HAILE, Sossina M. Materials for fuel cells. **Materials today**, Amsterdam, Netherlands. p. 24-29, March 2003.
81. Kofstad, Per; Norby, Truls. **Defects and transport in crystalline solids**. University of Oslo, Norway. February, 2004.
82. William D. Jr. Callister. **Materials Science and Engineering: An Introduction** - 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
83. AVILA-PAREDES, Hugo J.; KIM, Sangtae. The effect of segregated transition metal ions on the grain boundary resistivity of gadolinium doped ceria - Alteration of the space charge potential. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 177, p. 3075-3080, August 2006.
84. FERRARIS, M. *et al.* Coatings on zirconia for medical applications. **Biomaterials**, Amsterdam, Netherlands. v. 21, p. 765-773, January 2000.
85. SCHULZ, A. *et al.* Yield strength of zirconia and glass fibre-reinforced posts. **Journal of oral rehabilitation**, New York, USA. v. 33, p. 70-74, 2006.
86. IZU, Noriya *et al.* Improvement in response of resistive oxygen sensor based on ceria–zirconia thick film with Pt catalyst on surface. **Sensors and Actuators B**, Amsterdam, Netherlands. v. 139, 317–321, March 2009.
87. BADWAL, S.P.S. Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 52, p. 23-32, 1992.

88. FEIGHERY, A.J.; IRVINE, J.T.S. Effect of alumina additions upon electrical properties of 8 mol.% yttria-stabilised zirconia. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 121, p. 209–216, January 1999.
89. HIRANO, Masanori *et al.* Effect of Bi₂O₃ additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 158, p. 215–223, 2003.
90. INABA, Hideaki; TAGAWA, Hiroaki. Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 83, p. 1–16, January 1996.
91. NÚÑES, P *et al.* Effects of firing conditions and addition of Co on bulk and grain boundary properties of CGO. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 176, p.2799-2805, June, 2005.
92. **Cristal structure: Ceria 3D.** Disponível em <<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/99/Ceria-3D-ionic.png>>Acesso em 02 nov.2010.
93. R. WASER, R.; HAGENBECK, R. Grain boundaries in dielectric and mixed-conducting ceramics. **Acta Materialia**, Amsterdam, Netherlands. v. 48, p. 797-825, 2000.
94. BARSOUKOV, Evgenij; MACDONALD, J. Ross. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications – 2nd ed. New Jersey, John Wiley, 2005.
95. ZHANG, T.S. *et al.* Different conduction behaviors of grain boundaries in SiO₂-containing 8YSZ and CGO20 electrolytes. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 177, p. 1227–1235, May 2006.
96. ZHU, B. *et al.* Innovative low temperature SOFCs and advanced materials. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, Netherlands. v. 118, p. 47–53, 2003.
97. RUIZ-TREJO, Enrique *et al.* Microstructure and electrical transport in nano-grain sized Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} ceramics. **Journal of Solid State Chemistry**, Amsterdam, Netherlands. v. 180, p. 3093–3100, September 2007.
98. PRUTTON, Martin; GOMATI, Mohamed M. El. **Scanning Auger Electron Microscopy**. John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, England. 2006.
99. HAHN, H. *et al.* Enhanced specific grain boundary conductivity in nanocrystalline Y₂O₃-stabilized zirconia. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 118, p. 331–339, 1999.
100. KOSACKI, Igor *et al.* Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 136–137, p. 1225–1233, 2000.

101. PERRY, Nicola H.; MASON, Thomas O. Grain core and grain boundary electrical/dielectric properties of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystal (TZP) nanoceramics. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. 181, p. 276–284, January 2010.
102. TULLER, Harry L. Ionic conduction in nanocrystalline materials. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 131, p. 143–157, February 2000.
103. KHOR, K.A. *et al.* Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS). **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, Netherlands. v. 23, p. 1855–1863, 2003.
104. EINARSRUD, M.-A. *et al.* Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques. **Ceramics International**, Amsterdam, Netherlands. v. 33, p. 1603–1610, January 2007.
105. CAO, X.Q. *et al.* Fast densification and electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia nanoceramics. **Materials Science and Engineering B**, Amsterdam, Netherlands. v. 138, p. 78–83, 2007.
106. RAMAMOORTHY, R.; SUNDARARAMAN, D.; RAMASAMY, S. Ionic conductivity studies of ultrafine-grained yttria stabilized zirconia polymorphs. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 123, p. 271–278, March 1999.
107. JASPER, A.; KILNER, J.A.; MCCOMB, D.W. TEM and impedance spectroscopy of doped ceria electrolytes. **Solid States Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 179, p.904-908, February 2008.
108. INABA, Hideaki; Nakajima, Toshifumi; TAGAWA, Hiroaki. Sintering behaviors of ceria and gadolinia-doped ceria. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 106, p. 263-268, 1998.
109. LEWIS, G.S.; ATKINSON, A; STEELE B.C.H. Sintering of gadolinia-doped ceria at reduced temperature. In: Bossel U (ed), **Proceedings of the 4th Europe SOFC forum**, Oberrohrdorf, Switzerland. v. 2, p. 773, 2000.
110. LI, Chang-Jiu *et al.* Influence of YSZ electrolyte thickness on the characteristics of plasma-sprayed cermet supported tubular SOFC. **Solid State Ionics**, Amsterdam, Netherlands. v. 177, p. 2065-2069, March 2006.
111. GAUDON, M. *et al.* Thick YSZ films prepared via a modified sol-gel route: thickness control (8-80µm). **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, Netherlands. v. 26, p. 3153-3160, 2006.

Apêndice A

A1) Análise dos resultados das medições para Arrhenius

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas variando-se a frequência de 20 a 10^6 Hz por uma gama de temperaturas que variaram de 300°C a 1000°C, tomando-se medidas em intervalos de 20°C. O equipamento utilizado é a ponte de impedâncias HP4284A.

Para a análise dos resultados, usou-se o programa ISA, projetado pelo prof. Dr. João C. C. Abrantes, que fornece o gráfico $Z' \times Z''$ para cada temperatura analisada e para um ajuste de curvas que pretendam estabelecer resultados de R , Q e n para grãos, contornos e eletrodos. A figura A1 mostra a tela do programa ISA.

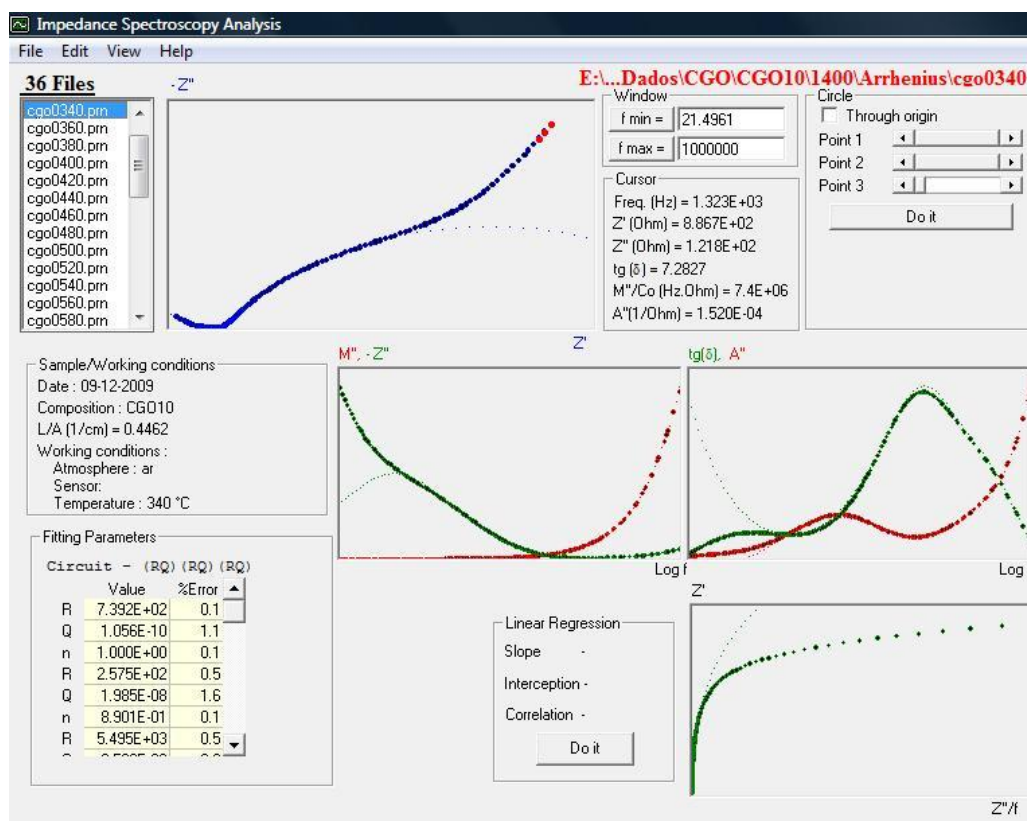


Figura A1: Programa ISA mostrando as medidas elétricas da amostra C14

Para a confecção do gráfico $\log(\sigma.T.\Omega.m) \times 1/T$, figura A2, usam-se os valores que o ISA apresentou e foram separados as fases do circuito equivalente: grão, contorno de grão e eletrodos. Utilizou-se o gráfico da amostra C14 a título de exemplo.

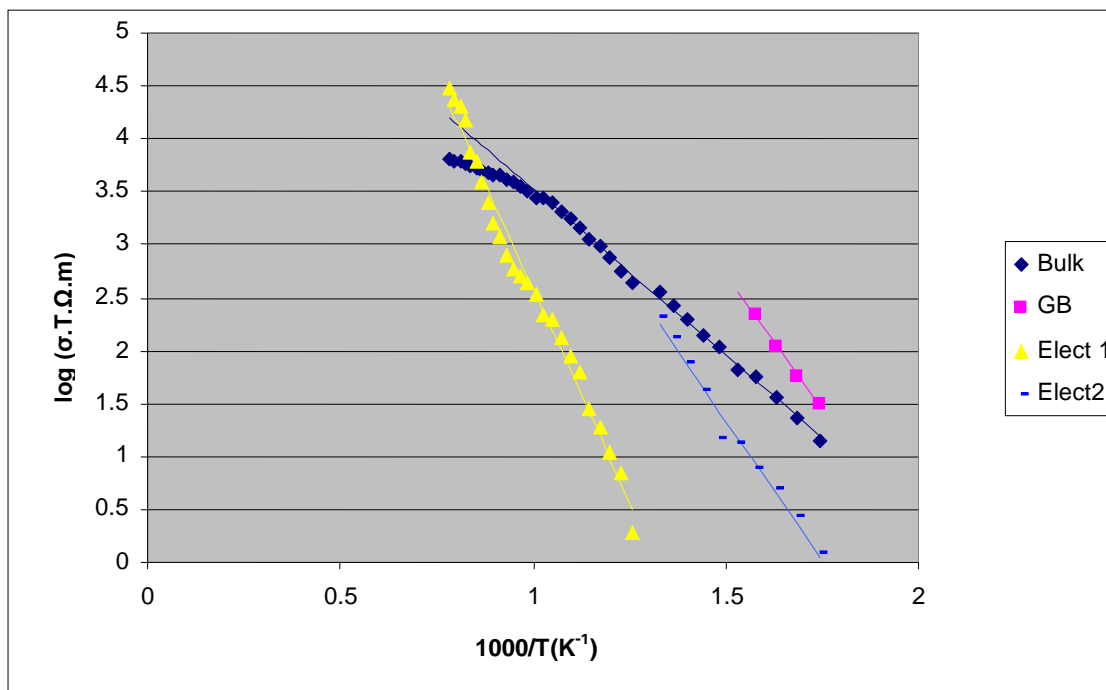


Figura A2: Contribuição resistiva dos elementos da amostra C14

Geralmente a curva correspondente à contribuição do grão na condutividade é a que consegue abarcar o maior número de pontos, já que a condutividade nos grãos é detectada em praticamente todas as faixas de temperatura, diferentemente do contorno e dos eletrodos, sendo representada na figura A2 pela curva dos losangos.

Já para a identificação da curva do contorno de grão é necessária uma análise com outro parâmetro, o valor da pseudocapacitância Q . Em geral o valor da capacitância nos materiais cerâmicos não se altera significativamente ao aumentar a temperatura. Portanto os valores de elemento do circuito equivalente não irão se alterar demasiadamente com as temperaturas usadas no experimento, e assim pode-se fazer a distinção de cada elemento, já que para as cérias os valores do grão estão na ordem de 10^{-12} a 10^{-9} F, os de contorno de grão situam-se entre 10^{-8} a 10^{-5} F e os de eletrodos variam de 10^{-7} a 10^{-3} F.

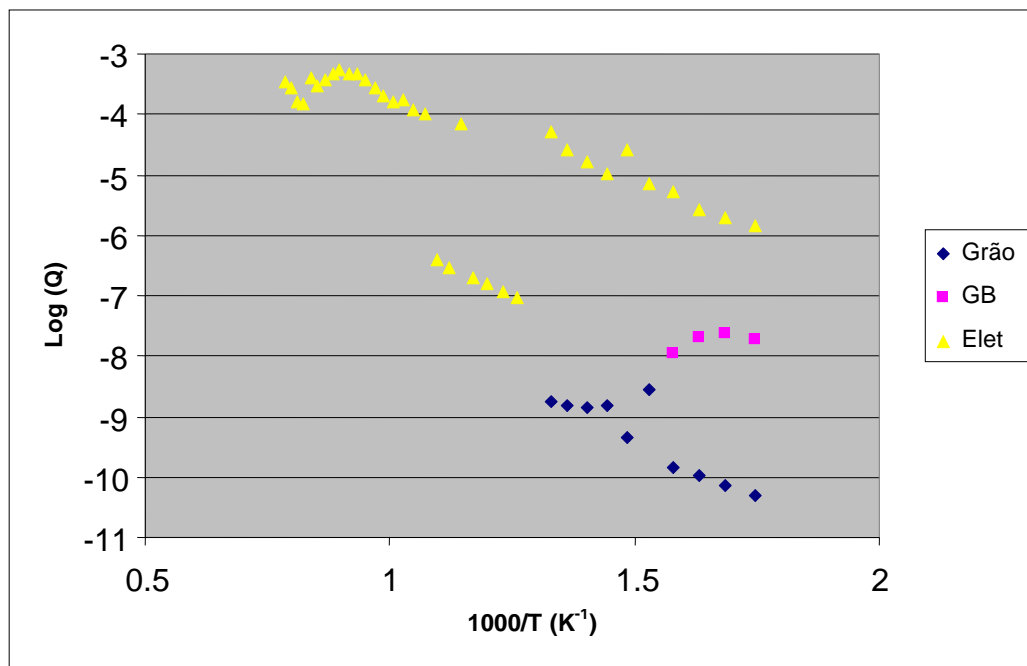


Figura A3: Pseudocapacitâncias dos elementos capacitivos na amostra C14

Em relação ao exposto pela figura A3, é nítido a separação dos valores mais baixos, que são do grão e os maiores, referentes ao eletrodo. Uma observação mais minuciosa deve ser efetuada ao analisar a situação dos contornos de grão. Nota-se que para valores mais baixos de temperatura, há a visualização das três zonas de transporte: os de valor mais alto (de -4 a -6) que são relativos ao eletrodo, valores intermediários (de -6 a -8) que são os de contorno de grão e os menores (de -8 a -11) referentes ao interior do grão.

Porém, se levar-se em conta o parâmetro pseudocapacitância como o principal na diferenciação dos elementos, corre-se o risco de afirmar que alguns pontos de temperaturas intermediárias (entre 1 e 1,3) pertencem ao contorno de grão, o que está equivocado. Assim nesta medida, apenas os pontos entre -7 e -8 são os relacionados ao contorno de grão pois apresentam no gráfico de condutividade uma tendência entre eles, já os pontos entre -6 e -7 fazem parte de uma linha de tendência ao eletrodo.

Esta discrepância de valores nas medidas e da literatura ocorre, pois no momento da aplicação da camada do eletrodo de platina não foi estabelecido nenhum padrão, o que inviabiliza um estudo mais rigoroso de comportamento neste componente do material, assim pode-se apresentar comportamentos fora dos mencionados acima, o que explica contabilizar esses dados como sendo fenômenos de eletrodo, visto que na figura A3 esses dados seguem a curva de

eletrodos. Além do que algumas medidas a partir da curva do programa ISA apresentam-se desvios no momento de ajuste, haja vista que em diversas medidas é deveras complexo computar a contribuição de cada elemento do material.